

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-42466

(P2001-42466A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 3 C 1/09
1/035
1/34

G 0 3 C 1/09
1/035
1/34

2 H 0 2 3

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 71 頁)

(21) 出願番号

特願平11-212393

(22) 出願日

平成11年7月27日 (1999.7.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 市川 慎一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 毅

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、かつ高温および高湿下の条件にあっても保存カブリがなく、高感度化に伴って発生するカブリを抑制するハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

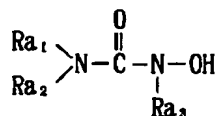
【解決手段】 下記一般式 (1) 化合物および (5-1) 化合物等を含有するハロゲン化銀感光材料。

一般式 (1) $(X)_l - (L)_m - (A-B)_n$

式中 X は N、S、P、Se、もしくは Te の少なくとも 1 つの原子を有するハロゲン化銀吸着基であり、A は電子供与基であり、B は脱離基である。n 及び m は 1 もしくは 2 を表す。

一般式 (5-1)

【化 1】



たは炭素数 1 ~ 10 の置換または無置換のアルキル基またはアルケニル基を表す。Ra1 と Ra3 もしくは Ra2 と Ra3 が互いに結合して、5 ~ 7 員環を形成していてもよい。

式 (5-1) 中、Ra1 は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、Ra2 は水素原子または、Ra1 で示した基を表す。Ra3 は水素原子ま

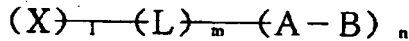
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表される化合物の少なくとも1つと、下記一般式 (II)、(III)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(V-2)、(V-3) または (VI) で表される化合物の少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

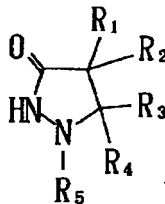
【化1】



式中XはN、S、P、Se、またはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表し、LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表し、Aは電子供与基を表し、Bは脱離基を表す。1およびmは0~3を表し、nは1もしくは2を表す。

一般式 (II)

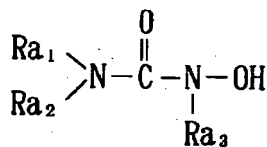
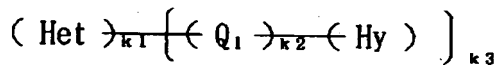
【化2】



式中、R1、R2、R3およびR4は各々独立して水素原子、アリール基、鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、またはアルキニル基を表し、R5は鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

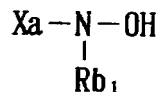
一般式 (III)

【化3】

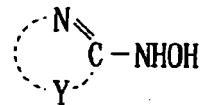


(V-1)

式 (V-1) 中、Ra1は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、Ra2は水素原子または、Ra1で示した基を表す。Ra3は水素原子または炭素数1~10の置換または無置換のアルキル基またはアルケニル基を表す。Ra1とRa2、Ra1とRa3もしくはRa2とRa3が互いに結合して、5~7員環を形成していてもよい。式 (V-2) 中、Xaはヘテロ環基を表す。Rb1はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。XaとRb1が互いに結合して、5~7員環を形



(V-2)

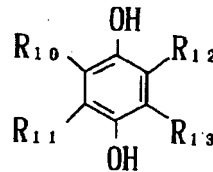


(V-3)

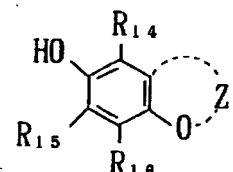
式中、Hetはハロゲン化銀への吸着基である。Q1は炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表す。HyはR6R7N-NR8R9で表されるヒドラジン構造を有する基を表す。R6、R7、R8およびR9は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R6とR7、R8とR9、R6とR8またはR7とR9が互いに結合して環を形成していてもよい。但し、R6、R7、R8およびR9の少なくとも1つは一般式 (III) における $-(Q1)_{k2}$ (Het) $k1$ が置換するためのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環残基である。k1およびk3は各々独立して1、2、3または4を表し、k2は0または1を表す。

一般式 (IV-1)、(IV-2)

【化4】



(IV-1)



(IV-2)

式 (IV-1) 中、R10、R11、R12およびR13は各々独立して水素原子または置換基を表す。但し、R10とR13あるいはR11とR12がそれぞれアルキル基の場合、全く同じ炭素数の置換基をとらない。式 (IV-2) 中、R14、R15およびR16は各々独立して水素原子または置換基を表す。Zは4~6員環を形成する非金属原子群を表す。

一般式 (V-1)、(V-2)、(V-3)

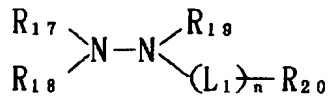
【化5】

成していてもよい。式 (V-3) 中、Yは $-N=C-$ とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yはさらに $-N=C-$ 基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、かつ、 $-N=C-$ 基の炭素原子と結合するYの末端が $-N(Rc1)-$ 、 $-C(Rc2)(Rc3)-$ 、 $-C(Rc4)=$ 、 $-O-$ または $-S-$ からなる群から選択される1つの基 (各基の左側で $-N=C-$ の炭素原子と結合する) を表す。Rc1~Rc4は各々独立して水素原子または置換基を表す。

(3)

一般式 (VI)

【化6】



式中、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 R_{20} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、またはN R_{21} R_{22} を表し、 L_1 は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、 n は0または1を表す。 R_{21} は水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、 R_{22} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。 R_{17} と R_{18} 、 R_{17} と R_{19} 、 R_{19} と R_{20} または R_{20} と R_{18} は連結して環を形成していてもよい。

【請求項2】 一般式 (I) で表される化合物によって増感されたハロゲン化銀を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 一般式 (I) で表される化合物の酸化電位が0～1.5Vであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 一般式 (I) で表される化合物のA-Bの酸化形態が結合開裂反応を受けて、ラジカルA \cdot および脱離フラグメントBを生じ、ラジカルA \cdot が-0.6V以下である酸化電位を有する請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 一般式 (I) で表される化合物の少なくとも1つと、一般式 (II)、(III)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(V-2)、(V-3)または(VI) で表される化合物の少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8以上の平板状ハロゲン化銀粒子で占められることを特徴とするハロゲン化銀乳剤を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。写真感度を高めつつ、高感度化に伴うカブリや、過酷な条件で保存されたことにより発生する保存カブリを改良したハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀の固有の感度を高めるために、様々な方法が用いられている。例えば、イオウ、金および第VIII族金属化合物などの化学増感剤による高感度化、イオウ、金および第VIII族金属化合物などの化学増感剤とそれらの増感効果を促進させる添加剤との組み合わせによる高感度化、およびハロゲン化銀乳剤種によ

4

り増感効果を持つ添加剤の添加による高感度化などが行われている。また、米国特許第5,747,235、同5,747,236、欧州特許第786,692A1、同893,731A1、同893,732A1、およびWO99/05570に、電子供与基と脱離基からなる、有機電子供与化合物を用いた増感技術が報告されている。一方、これら高感度化に伴って発生するカブリや、高温、高湿下および自動車の排気ガス等の燃焼時に発生する有害ガスに晒される等過酷な条件で保存されることにより発生する保存カブリが問題となってくるが、発生するカブリを抑制するものとしては、一般的にはメルカプトテトラゾール類、テトラアザインデン類、チオスルホン酸塩等が知られている(リサーチディスクロージャー誌のアイテム36544(1994年9月365巻)のセクションIVに記載されている)。しかし、これらの化合物は、高感度化に伴って発生するカブリの抑制が十分でなかったり、逆に高感度化を妨げる結果となってしまうなど、その効果は十分ではなかった。また、高温、高湿下および自動車の排気ガス等の燃焼時に発生する有害ガスに晒される等過酷な条件で保存された場合に発生する保存カブリに対しても効果は小さいものであった。高感度化とそれに伴い発生するカブリの抑制、および保存カブリの抑制を達成することは重要な課題となっている。他に、感度を高めつつ、カブリの発生を抑制する手段としては以下が知られている。

【0003】 その一つには、ある種の増感剤が、それ自体は増感効果が非常に小さいかまったく示さない他の有機化合物と組み合わせることによって増感効果と保存性の両立がされていることが報告されている。これまで報告されている化合物の例には、特公平7-11684に6-ヒドロキシプリン存在下による化学増感が、特開平6-59362にテルル増感剤と高分子型チオエーテルの組み合わせが、また、特開平6-19035および同6-202262にセレン増感剤とヒドラジン化合物の組み合わせが、同5-333469にはテルル増感剤とヒドラジンの組み合わせが報告されている。

【0004】 それ自体は増感剤としての作用はないものの、ハロゲン化銀乳剤層に添加することによって感度が高められ、かつカブリの発生も少ないことが報告されている。それらの化合物の例としては、特公平6-56473、特開平1-121845、同1-121846、特公平7-11684、および特登2604240に記載されているチオエーテル化合物、特登2505262、および同2578188に記載されているアスコルビン酸およびその誘導体、特登2641982に記載されているハロゲン化銀吸着性ハイドロキノン化合物、特開平5-134345に記載されているメルカプト化合物、特開平6-161019に記載されているベンゾチアゾリウム塩類およびチオスルホン酸類、特開平7-92591に記載されている二酸化チオ尿素化合物などが

5

ある。しかし、これらの化合物を用いても増感効果は小さく、保存カブリと高感度化に伴って発生するカブリの抑制も十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は写真用乳剤の感度と保存性を改良するハロゲン化銀写真乳剤、さらに詳しくは、写真感度を高めつつ、高感度化に伴い発生するカブリを抑え、高温、高湿下および自動車の排気ガス等の燃焼時に発生する有害ガスに晒される等過酷な条件で保存されても、カブリの上昇が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は有機電子供与化合物による化学増感と弱還元性化合物によるハロゲン化銀乳剤層の保存性改良により解決された。すなわち

1) 下記一般式 (I) で表される化合物の少なくとも1つと、下記一般式 (II)、(III)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(V-2)、(V-3) または (V)

一般式 (I)

【0007】

【化7】

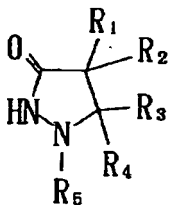


【0008】式中XはN、S、P、Se、またはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表し、LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表し、Aは電子供与基を表し、Bは脱離基を表す。lおよびmは0~3を表し、nは1もしくは2を表す。

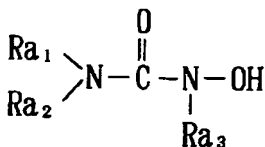
一般式 (II)

【0009】

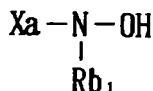
【化8】



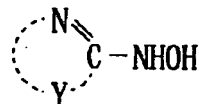
【0010】式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立して水素原子、アリール基、鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、またはアルキニル*



(V-1)



(V-2)



(V-3)

【0016】式 (V-1) 中、R_{al}は置換または無置換 50 のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、

(4)

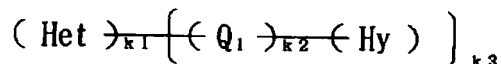
6

* 基を表し、R₅は鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

一般式 (III)

【0011】

【化9】

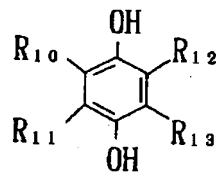


【0012】式中、Hetはハロゲン化銀への吸着基である。Q₁は炭素原子、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表す。HyはR₆R₇N-NR₈R₉で表されるヒドラジン構造を有する基を表す。R₆、R₇、R₈およびR₉は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₆とR₇、R₈とR₉、R₆とR₈またはR₇とR₉が互いに結合して環を形成していてもよい。但し、R₆、R₇、R₈およびR₉の少なくとも1つは一般式 (III) における (Q₁)_{k2} (Het) _{k1} が置換するためのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環残基である。k₁及びk₃は各々独立して1、2、3または4を表し、k₂は0または1を表す。

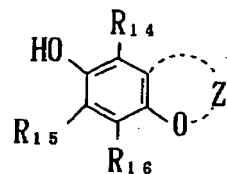
一般式 (IV-1)、(IV-2)

【0013】

【化10】



(IV-1)



(IV-2)

【0014】式 (IV-1) 中、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は各々独立して水素原子または置換基を表す。但し、R₁₀とR₁₃あるいはR₁₁とR₁₂がそれぞれアルキル基の場合、全く同じ炭素数の置換基をとらない。式 (IV-2) 中、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は各々独立して水素原子または置換基を表す。Zは4~6員環を形成する非金属原子群を表す。

一般式 (V-1)、(V-2)、(V-3)

【0015】

【化11】

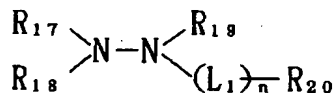
(5)

7
 R_{a2} は水素原子または、 R_{a1} で示した基を表す。 R_{a3} は水素原子または炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基またはアルケニル基を表す。 R_{a1} と R_{a2} 、 R_{a1} と R_{a3} もしくは R_{a2} と R_{a3} が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式(V-2)中、 X_a はヘテロ環基を表す。 R_{b1} はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 X_a と R_{b1} が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式(V-3)中、 Y は $-N=C-$ とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 Y はさらに $-N=C-$ 基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、かつ、 $-N=C-$ 基の炭素原子と結合する Y の末端が $-N(R_{c1})-$ 、 $-C(R_{c2})(R_{c3})-$ 、 $-C(R_{c4})=$ 、 $-O-$ または $-S-$ からなる群から選択される1つの基(各基の左側で $-N=C-$ の炭素原子と結合する)を表す。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は各々独立して水素原子または置換基を表す。

一般式(VI)

【0017】

【化12】



【0018】式中、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 R_{20} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、または $NR_{21}R_{22}$ を表し、 L_1 は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、 n は0または1を表す。 R_{21} は水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、 R_{22} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。 R_{17} と R_{18} 、 R_{17} と R_{19} 、 R_{19} と R_{20} または R_{20} と R_{18} は連結して環を形成していてもよい。

2) 一般式(I)で表される化合物によって増感されたハロゲン化銀を含有することを特徴とする1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

3) 一般式(I)で表される化合物の酸化電位が0～1.5Vであることを特徴とする1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

4) 一般式(I)で表される化合物のA-Bの酸化形態が結合開裂反応を受けて、ラジカル A^{\cdot} および脱離フラグメント B を生じ、ラジカル A^{\cdot} が $-0.6V$ 以下である酸化電位を有する1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

5) 一般式(I)で表される化合物の少なくとも1つと、一般式(II)、(III)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(V-2)、(V-3)または(VI)で表される化合物の少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60

8

%以上がアスペクト比8以上の平板状ハロゲン化銀粒子で占められることを特徴とするハロゲン化銀乳剤を少なくとも1種含有することを特徴とする1)または2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

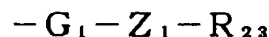
【0019】

【発明の実施の形態】本発明に用いる化合物について詳細に説明する。一般式(I)中、 X で表されるハロゲン化銀吸着基としては、 N 、 S 、 P 、 Se もしくは Te の少なくとも1つを有し、好ましくは銀イオンリガンド構造のものである。銀イオンリガンド構造のものとしては以下が挙げられる。また、以下に掲げる化合物の pK_a は好ましくは3～14を有するものである。

一般式(X-1)

【0020】

【化13】

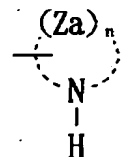


【0021】式中、 G_1 は2価の連結基であり、置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 SO_2 基またはヘテロ環基を表す。 Z_1 は、 S 、 Se または Te 原子を表し、 R_{23} は水素原子または Z_1 の解離体となった場合に必要の対イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよびアンモニウムイオンを表す。

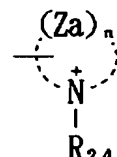
一般式(X-2a)、(X-2b)

【0022】

【化14】



(X-2a)



(X-2b)

【0023】一般式(X-2a)、(X-2b)は環形成されており、その形態は、5～7員のヘテロ環または不飽和環である。 Za は、 O 、 N 、 S 、 Se または Te 原子を表し、 n は0～3を表す。 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基を表す。

一般式(X-3)

【0024】

【化15】



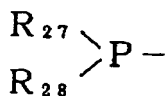
【0025】式中、 Z_2 は S 、 Se または Te 原子を表し、 n は1～3を表す。 R_{25} はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基またはヘテロ環基を表し、 R_{26} はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

一般式(X-4)

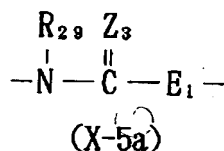
【0026】

(6)

【化 1 6】



【0027】式中、R₂₇およびR₂₈は各々独立してアル*



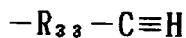
【0029】式中、Z₃は、S、SeまたはTe原子を表し、E₁は水素原子、NH₂、NHR₃₁、N

(R₃₂)₂, NHN(R₃₂)₂, OR₃₂またはSR₃₂を表し、E₂はNH、NR₃₂、NHN(R₃₂)₂、OまたはSを表す。R₂₉、R₃₀およびR₃₁は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₃₀とR₃₁は互いに結合して環を形成していてもよい。R₃₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

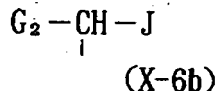
一般式 $(X-6a)$ 、 $(X-6b)$

【 0 0 3 0 】

【化 18】



(X-6a)



【0031】式中、R₃₃は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルーレン基またはヘテロ環基を表す。G₂およびJは各々独立して、COOR₃₄、SO₂R₃₄、COR₃₄、SOR₃₄、CN、CHOまたはNO₂を表す。R₃₄はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

【0032】一般式(X-1)について詳細に説明する。式中、G₁で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、エテン、2-ブテン)、炭素数2~10のアルキニレン基(例えば、エチン)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン)が挙げられる。

【0033】式中、G₁で表されるSO₂基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐の、アルキレン基、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキレン基および炭素数2～10のアルケニレン基

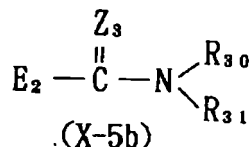
10

*キル基、アルケニル基、アリーレン基またはヘテロ環基を表す。

一般式 $(X-5a)$ 、 $(X-5b)$

【0028】

【化 1 7】



と結合した SO_2 が挙げられる。

【0034】式中、G₁で表されるヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、さらにヘテロ環基が置換されたもの、ベンゾ縮合またはナフト縮合されたもの（例えば、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ピリミジル、3-フェニルテトラゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

【0035】上記式中、G₁には可能な限り置換基を有していてもよい。置換基を以下に示すが、これら置換基をここでは置換基Yと称する。置換基としては例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、t-ブチル）、アルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル）、アルキニル基（例えば、プロパルギル）、アラルキル基（例えば、ベンジル）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジニル、モルホリル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、エトキシエトキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-ナフチルオキシ）、アミノ基（例えば、無置換アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、エチルアミノ、アニリン）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、ウレイド基（例えば、無置換ウレイド、N-メチルウレイド）、ウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ）、スルフォニルアミノ基（例えば、メチルスルフォニルアミノ、フェニルスルフォニルアミノ）、スルファモイル基（例えば、無置換スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、カルバモイル基（例えば、無置換カルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル）、スルホニル基（例えば、メシル、トシル）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル、フェニルスルフィニル）、

(7)

11

アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ）、リン酸アミド基（例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド）、シアノ基、スルホ基、チオスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、アンモニオ基、ホスホニオ基、ヒドラジノ基、チアゾリノ基が挙げられる。また、置換基が2つ以上ある時は同じでも異なってもよく、置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0036】一般式(X-1)の好ましい例を示す。

【0037】好ましい一般式X-1としては、G₁は炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基、無置換もしくはアルキレン基またはアリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合またはナフト縮合された5~7員環を形成するヘテロ環基が挙げられる。Z₁としてはS、Seが挙げられ、R₂₃としては、水素原子、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。

【0038】さらに好ましくは、G₁は、炭素数6~8の置換もしくは無置換のアリーレン基、アリーレン基と結合された、またはベンゾ縮合された5~6員環を形成するヘテロ環基であり、最も好ましくは、アリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合された5~6員環を形成するヘテロ環基である。さらに好ましいZ₁はSであり、R₂₃は、水素原子、ナトリウムイオンである。

【0039】一般式(X-2a)および(X-2b)について詳細に説明する。式中、R₂₄で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2~10のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数2~10のアルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数6~12のアラルキル基（例えばベンジル）等が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、無置換フェノール、4-メチルフェノール）等が挙げられる。上記R₂₄はさらに置換基Y等を有してもよい。

【0040】一般式(X-2a)および(X-2b)の好ましい例を示す。式中、好ましくはR₂₄が水素原子、炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素

12

数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z_aはO、NまたはSであり、nが1~3である。さらに好ましくは、R₂₄が水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、Z_aはNまたはSであり、nが2もしくは3である。

【0041】次に一般式(X-3)について詳細に説明する。式中、R₂₅で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサベンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン）、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン）、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えば、エテン、2-ブテレン）、炭素数2~10のアルキニレン基（例えば、エチン）、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン）が挙げられ、ヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの（例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、ペリリジル、モルホルル）が挙げられる。

【0042】式中、R₂₆で表される、アルキル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、メトキシメチル）、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、無置換フェニル、2-メチルフェニル）が挙げられる。ヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、および、さらにヘテロ環基が置換されたもの（例えばピリジル、3-フェニルピリジル、ペリリジル、モルホルル）が挙げられる。上記R₂₆はさらに置換基Y等を有してもよい。

【0043】一般式(X-3)の好ましい例を示す。式中、好ましくはR₂₅は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキレン基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、R₂₆は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z₂はSまたはSeであり、nは1~2である。さらに好ましくは、R₂₅は炭素数1~4のアルキレン基であり、R₂₆は炭素数1~4のアルキル基であり、Z₂はSであり、n

(8)

13

は1である。

【0044】次に一般式(X-4)について詳細に説明する。式中、R₂₇およびR₂₈で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数2~10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、無置換フェニル、4-メチルフェニル)が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。上記式中、R₂₇およびR₂₈にはさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0045】一般式(X-4)の好ましい例を示す。式中、好ましくはR₂₇およびR₂₈が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基である。さらに好ましくはR₂₇およびR₂₈が、炭素数6~8のアリール基である。

【0046】次に一般式(X-5 a)および(X-5 b)について詳細に説明する。式中、E₁で表される基としてはNH₂、NHCH₃、NHC₂H₅、NHPh、N(CH₃)₂、N(Ph)₂、NHNHC₃H₇、NHNHP h、OC₄H₉、OPh、SCH₃、等が挙げられ、E₂としては、NH、NCH₃、NC₂H₅、NPh、NHNC₃H₇、NHNPh等が挙げられる。

【0047】一般式(X-5 a)および(X-5 b)中、R₂₉、R₃₀およびR₃₁で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または、分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数2~10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)が挙げられ

14

れる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、無置換フェニル、4-メチルフェニル)が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの、(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。R₂₉、R₃₀およびR₃₁はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0048】一般式(X-5 a)および(X-5 b)の好ましい例を示す。

【0049】式中、好ましくはE₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基またはアルコキシ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₂₉、R₃₀およびR₃₁は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、Z₃はSまたはSeである。さらに好ましくは、E₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₂₉、R₃₀およびR₃₁は炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Z₃はSである。

【0050】次に一般式(X-6 a)および(X-6 b)について詳細に説明する。式中、G₂及びJで表される基としてはCOOCH₃、COOC₃H₇、COOC₆H₁₃、COOPh、SO₂CH₃、SO₂C₄H₉、COC₂H₅、COPh、SOCH₃、SOPh、CN、CHO、NO₂等が挙げられる。

【0051】式中、R₃₃で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシル)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、エテン、2-ブテレン)、炭素数2~10のアルケニレン基(例えば、エチン)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン)が挙げられる。

【0052】式中、R₃₃で表されるヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、またはさらにヘテロ環基が置換されたもの、(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。式中、R₃₃はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0053】一般式(X-6 a)および(X-6 b)の好ましい例を示す。式中、好ましくはG₂およびJが炭素数1~6のカルボン酸エステル類およびカルボニル類であり、R₃₃が炭素数1~6の置換もしくは無置換のア

(9)

15

ルキレン基または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基である。さらに好ましくは、G₂およびJが炭素数1～4のカルボン酸エステル類であり、R₃₃が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

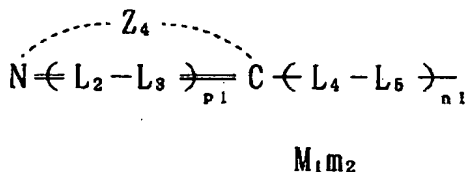
【0054】Xで表されるハロゲン化銀吸着基の好ましい一般式の序列は(X-1) > (X-2a) > (X-2b) > (X-3) > (X-5a) > (X-5b) > (X-4) > (X-6a) > (X-6b)である。

【0055】次に、一般式(I)中、Xで表される光吸収基について詳細に説明する。一般式(I)中、Xで表される光吸収基としては以下が挙げられる。

一般式(X-7)

【0056】

【化19】



【0057】式中、Z₄は5または6員の含窒素ヘテロ環を形成するために必要な原子群を表し、L₂、L₃、L₄およびL₅はメチン基を表す。P₁は0または1を表し、n₁は0～3を表す。M₁は電荷均衡対イオンを表し、m₂は分子の電荷を中和するために必要な0～10の数を表す。

【0058】式中、Z₄で表される5または6員の含窒素ヘテロ環としては、チアゾリジン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セリナゾリン核、セリナゾール核、ベンゾセリナゾール核、3,3-ジアアルキルインドレニン核(例えば、3,3-ジメチルインドレニン)、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核等が挙げられる。Z₄で表される5または6員の含窒素ヘテロ環は前述の置換基Yを有していてもよい。

【0059】式中、L₂、L₃、L₄およびL₅はそれぞれ独立したメチン基を表す。L₂、L₃、L₄およびL₅で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、置換もしくは無置換の炭素数1～15のアルキル基(例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基(例えば、フェニル、o-カルボキシフェニル)、置換もしくは無置換の炭素数3～20のヘテロ環

16

基(例えば、N,N-ジエチルバルビツール酸)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、フッ素、沃素)、炭素数1～15のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、炭素数1～15のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、炭素数6～20のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、炭素数0～15のアミノ基(例えば、N,N-ジフェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジン)等が挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよい。あるいは、その他の部分と環を形成することもできる。

【0060】式中、M₁は光吸収基のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H⁺)、アルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)等の無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン)等の有機陽イオンが挙げられる。陰イオンも無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、沃素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン

(例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリールスルホン酸イオン(例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えば、メチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは逆電荷を有する光吸収基を用いてもよい。本発明では例えば、スルホ基をSO₃⁻、カルボキシ基をCO₂⁻と表記しているが、対イオンが水素イオンである時は各々SO₃H、CO₂Hと表記することができる。式中、m₂は電荷を均衡させるために必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合は0である。

【0061】一般式(X-7)の好ましい例を示す。好ましい一般式(X-7)としては、Z₄がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核またはキノリン核であり、L₂、L₃、L₄およびL₅が無置換のメチン基であり、p₁が0であり、n₁が1もしくは2である。さらに好ましくは、Z₄がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核であり、n₁が1である。特に好ましいZ₄はベンゾチアゾール核である。一般式(I)中、好ましい1は0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。

【0062】以下に本発明に用いられるX基の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれに限定されるものではない。

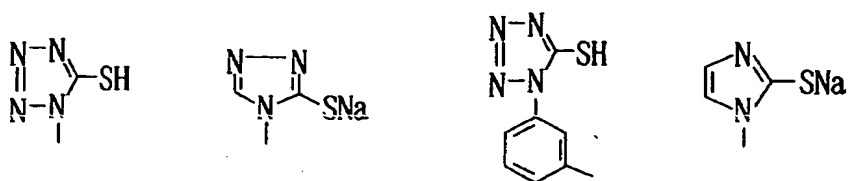
(10)

17

18

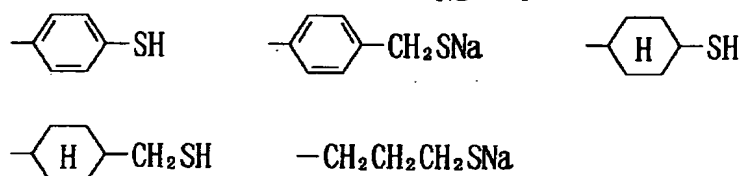
【0063】

* * 【化20】



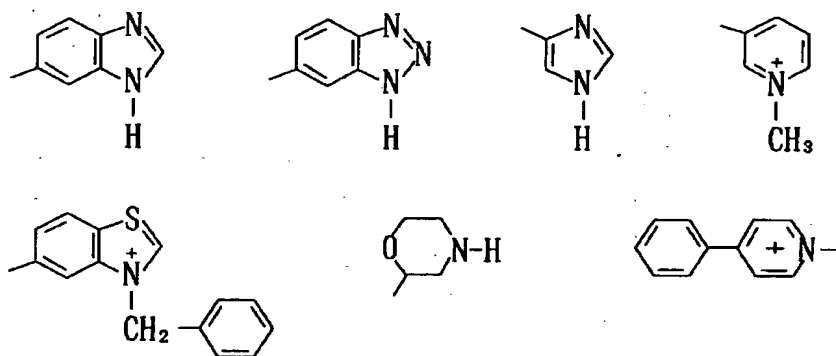
【0064】

※ ※ 【化21】



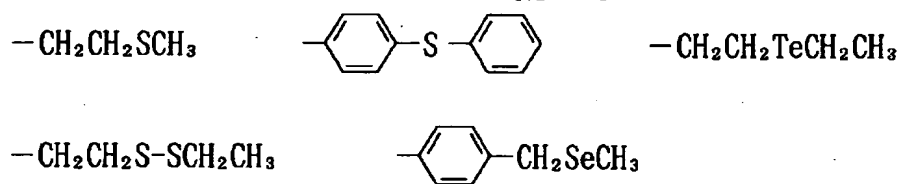
【0065】

★ ★ 【化22】



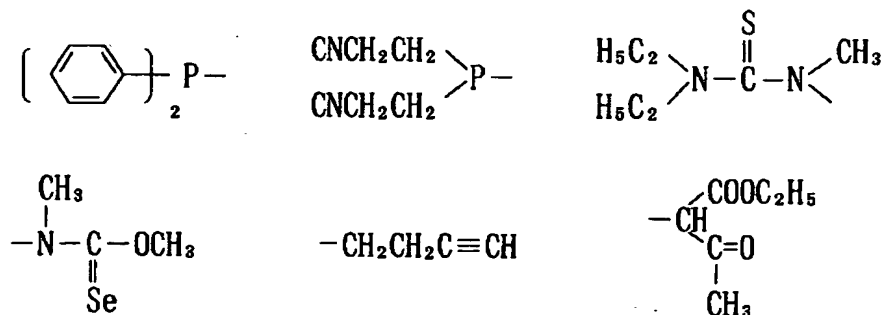
【0066】

☆ ☆ 【化23】



【0067】

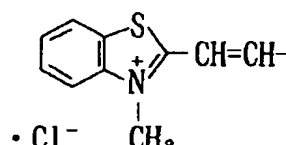
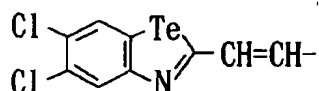
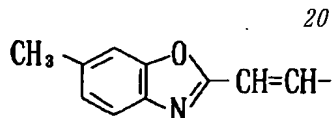
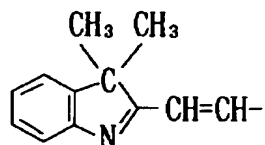
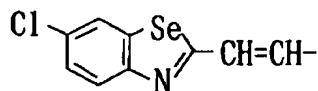
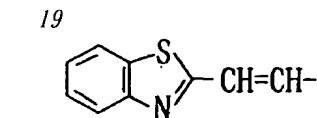
◆ ◆ 【化24】



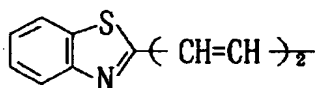
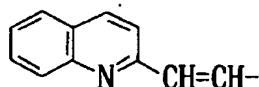
【0068】

50 【化25】

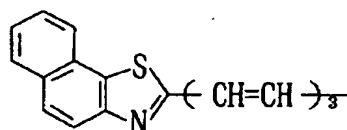
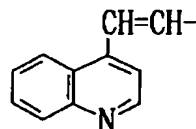
(11)



【0069】



* * 【化26】



【0070】次に一般式 (I) 中、L で表される連結基について詳細に説明する。一般式 (I) 中、L で表される連結基としては、それぞれ炭素数 1~20 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基 (例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数 3~18 の置換もしくは無置換の環状アルキレン基 (例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシルン)、炭素数 2~20 の置換もしくは無置換のアルケニレン基 (例えば、エテン、2-ブテレン)、炭素数 2~10 のアルキニレン基 (例えば、エチン)、炭素数 6~20 の置換もしくは無置換のアリーレン基 (例えば、無置換 p-フェニレン、無置換 2,5-ナフチレン)、ヘテロ環連結基 (例えば、2,6-ピリジレン)、カルボニル基、チオカルボニル基、イミド基、スルホニル基、スルホン酸基、エステル基、チオエステル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、チオスルホニル基、等が挙げられる。また、これらの連結基が、互いに連結して新たに連

結基を形成してもよい。L はさらに前述の置換基 Y 等を有していてもよい。

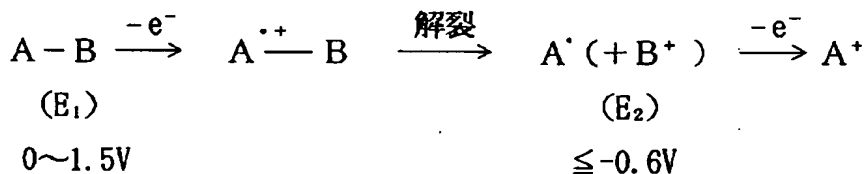
【0071】好ましい連結基 L としては、炭素数 1~10 の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基、チオエーテル基、ウレイド基またはスルホニル基と連結した炭素数 1~10 のアルキレン基が挙げられ、さらに好ましくは炭素数 1~6 の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基またはチオエーテル基と連結した炭素数 1~6 のアルキレン基が挙げられる。一般式 (I) 中、好ましい m は 0 もしくは 1 であり、さらに好ましくは 1 である。

【0072】次に電子供与基 A について詳細に説明する。

【0073】A-B 部が酸化及びフラグメント化を受けて電子を発生してラジカル B[•] が生成し、さらにラジカル B[•] が酸化を受けて電子を発生させ、高感度化する反応過程を以下に示す。

【0074】

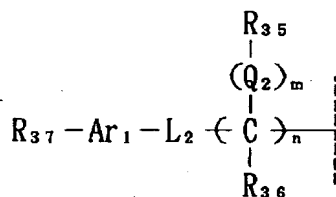
【化27】



(12)

21

【0075】Aは電子供与基であるので、いずれの構造のものでも芳香族基上の置換基はAが電子過多である状態にするように選定するのが好ましい。例えば、芳香環が電子過多でない場合は、電子供与性基を導入し、逆にアントラセンのように非常に電子過多となっているような場合は、電子吸引性基を導入してそれぞれ酸化電位を*



(A-1)

【0078】一般式(A-1)および(A-2)中、R₃₅およびR₃₆はそれぞれ水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキレン基またはアリーレン基を表し、R₃₇はアルキル基、COOH、ハロゲン、N(R₃₈)₂、(OH)_n、(OR₃₈)_n(S R₃₈)_n、OR₃₈、SR₃₈、CHO、COR₃₈、COOR₃₈、CONHR₃₈、CON(R₃₈)₂、SO₃R₃₈、SO₂NHR₃₈、SO₂NR₃₈、SO₂R₃₈、SOR₃₈またはCSR₃₈を表し、Ar₁はアリール基またはヘテロ環基を表す。R₃₅とR₃₆およびR₃₅とAr₁は結合して環を形成していてもよい。Q₂はO、S、SeまたはTeを表し、mは0もしくは1を表し、nは1~3を表す。L₂はN-R、N-Ar、O、SまたはSeを表す。環状形態は、5~7員のヘテロ環基もしくは不飽和環を表す。R₃₈は水素原子、アルキル基およびアリール基を表す。一般式(A-3)の環状形態は、置換もしくは無置換の5~7員環の不飽和環またはヘテロ環基を表す。

【0079】一般式(A-1)、(A-2)および(A-3)について詳細に説明する。式中、R₃₅およびR₃₆で表されるアルキル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、メトキシメチル)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、無置換フェニル、2-メチルフェニル)が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、メトキシエチレン)が挙げられ、アリー

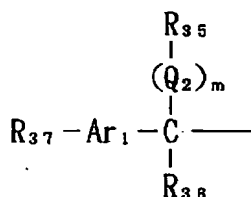
22

* 調節するのが好ましい。好ましい、A基は次の一般式を有するものである。

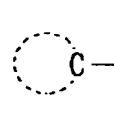
【0076】一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)

【0077】

【化28】



(A-2)



(A-3)

のアリーレン基(例えば、無置換フェニレン、2-メチルフェニレン、ナフチレン)が挙げられる。

【0080】一般式(A-1)および(A-2)中、R₃₇で表される基としては、アルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、n-ブトキシメチル)、COOH基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、OH、N(CH₃)₂、NPh₂、OCH₃、OPh、SCH₃、SPh、CHO、COCH₃、COPh、COOC₄H₉、COOCH₃、CONHC₂H₅、CON(CH₃)₂、SO₃CH₃、SO₃C₃H₇、SO₂NHCH₃、SO₂N(CH₃)₂、SO₂C₂H₅、SOCH₃、CSPH、CSCH₃が挙げられる。

【0081】一般式(A-1)および(A-2)で表されるAr₁としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル、2-メチルフェニル、ナフチル)、置換もしくは無置換のヘテロ環基(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。

【0082】一般式(A-1)で表されるL₂としては、NH、NCH₃、NC₄H₉、NC₃H₇(i)、NPh、NPh-CH₃、O、S、Se、Teが挙げられる。

【0083】一般式(A-3)の環状形態としては、不飽和の5~7員環、ヘテロ環(例えば、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。

【0084】一般式(A-1)および(A-2)中のR₃₅、R₃₆、R₃₇、Ar₁、L₂、および一般式(A-3)中の環状上には前述の置換基Y等をさらに有してもよい。

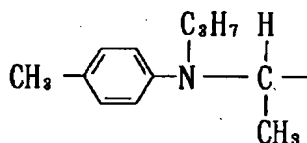
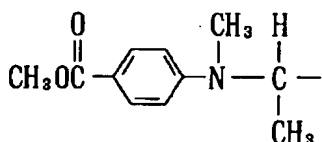
【0085】一般式(A-1)、(A-2)および(A-3)の好ましい例を示す。一般式(A-1)および(A-2)中、好ましくはR₃₅、R₃₆が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、アルキレン基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R₃₇が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアル

(13)

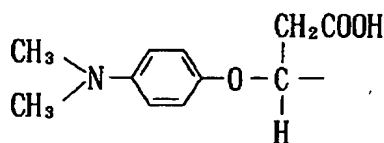
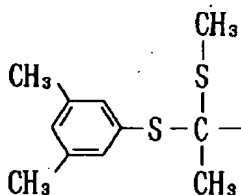
23

キル基、炭素数1～4のアルキル基でモノ置換またはジ置換されたアミノ基、カルボン酸、ハロゲンまたは炭素数1～4のカルボン酸エステルであり、 Ar_1 が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 Q_2 がO、SまたはSeであり、 m が0もしくは1であり、 n が1～3であり、 L_2 が、炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。一般式(A-3)中、好ましい環状形態は5～7員環のヘテロ環である。

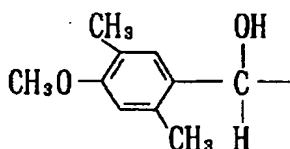
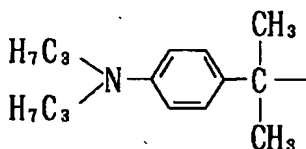
【0086】一般式(A-1)および(A-2)中、さらに好ましくは、 R_{35} 、 R_{36} が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、 R_{37} が炭素数1～4の無置換のアルキル基、炭素数1～4のモノアミノ置換もしくはジアミノ置換されたアルキル*



【0089】



【0090】



【0091】

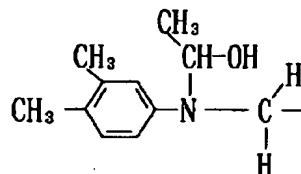
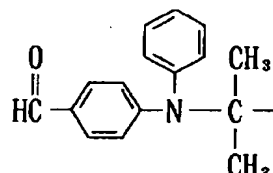
24

*基であり、 Ar_1 が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 Q_2 がOまたはSであり、 m が0であり、 n が1であり、 L_2 が炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。一般式(A-3)中、さらに好ましい環状形態は5～6員環のヘテロ環である。A基がX基と結合する部分は Ar_1 または R_{35} または R_{36} である。

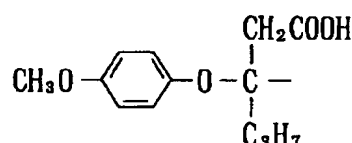
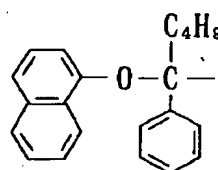
【0087】以下に本発明に用いられるA基の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれに限定されるものではない。

【0088】

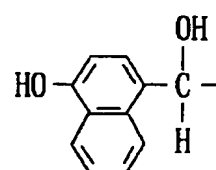
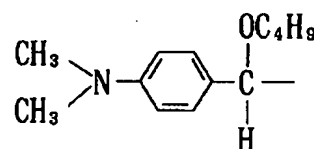
【化29】



※ ※ 【化30】

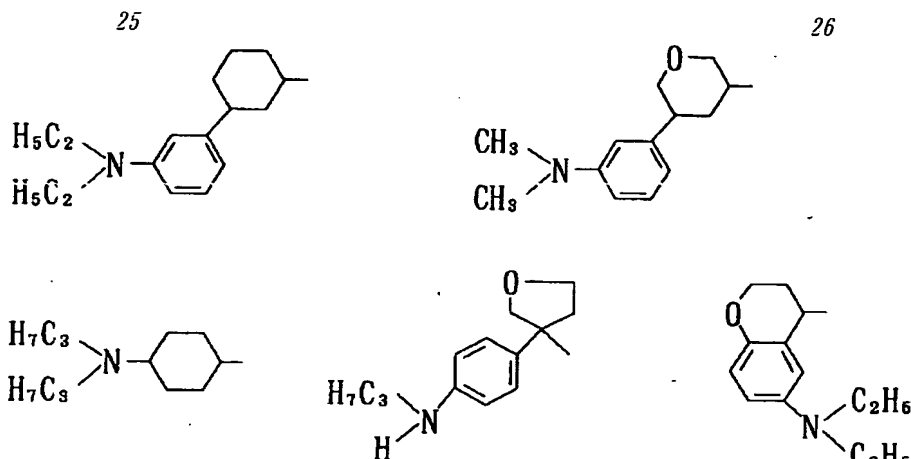


★ ★ 【化31】



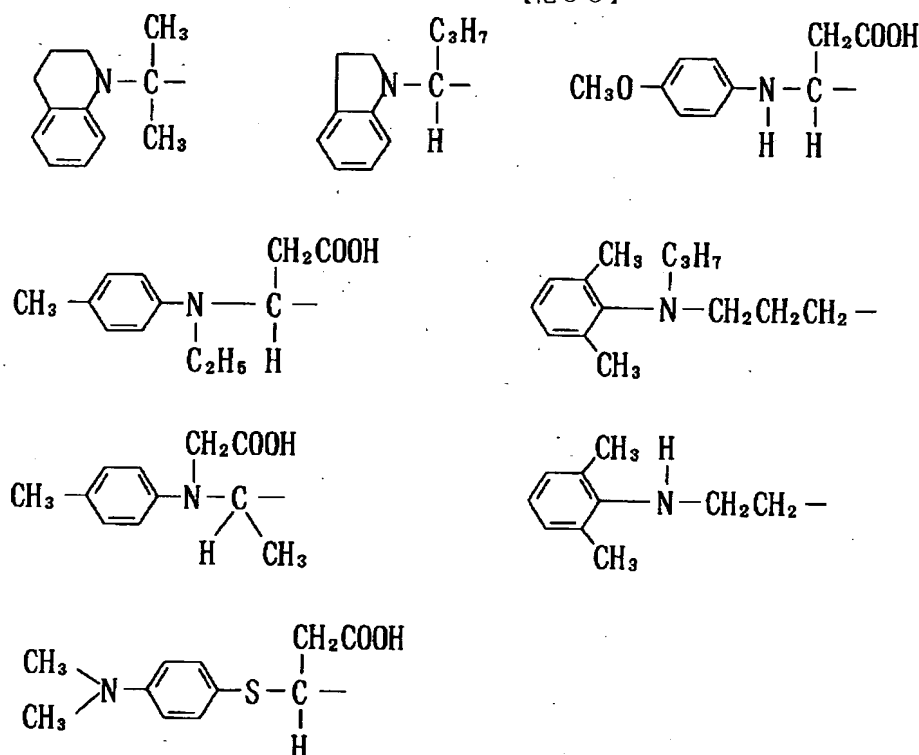
【化32】

(14)



【0092】

* * 【化33】

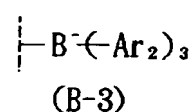
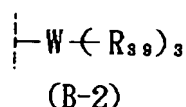
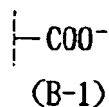


【0093】次に脱離基Bについて詳細に説明する。好ましい、B基は次の一般式を有するものである。
一般式 (B-1)、(B-2)、(B-3)

※【0094】

【化34】

※



【0095】一般式 (B-1)、(B-2) および (B-3) 中、WはSi、SnまたはGeを表し、R₃₉は各々独立してアルキル基を表し、Ar₂は各々独立してアリール基を表す。一般式 (B-2) および (B-3) は吸着基Xと結合させることができる。

【0096】一般式 (B-1)、(B-2) および (B-3) について詳細に説明する。式中、R₃₉で表されるアルキル基としては、炭素数1~6の置換もしくは無置

換の直鎖、または分岐のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、n-ブトキシエチル、メトキシメチル)、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基 (例えば、フェニル、2-メチルフェニル) が挙げられる。

(15)

27

【0097】一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中のR₃₉およびAr₂は前述の置換基Y等をさらに有していてもよい。一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、好ましくは、R₃₉が炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Ar₂が炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはSiまたはSnである。

【0098】一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、さらに好ましくは、R₃₉が炭素数1~3の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Ar₂が炭素数 * 10

28

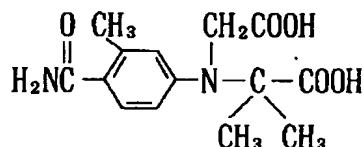
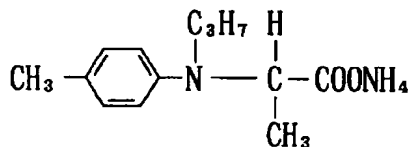
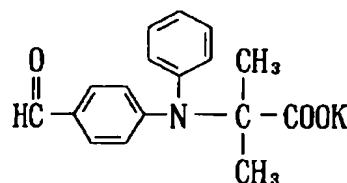
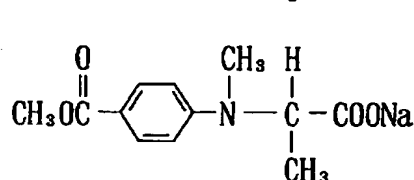
* 6~8の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはSiである。

【0099】一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、最も好ましいのは、B-1のCOO⁻およびB-2におけるSi-(R₃₉)₃である。一般式(I)中、好ましいnは1である。

【0100】以下に本発明で用いられるA-B基の例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

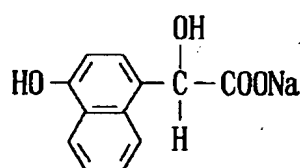
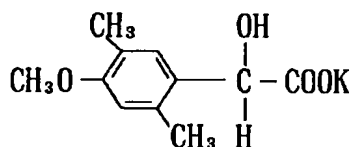
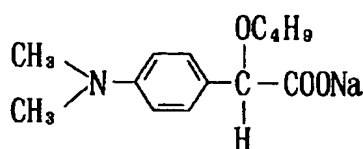
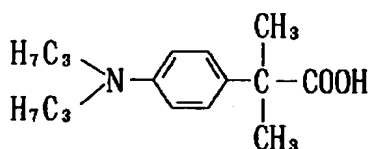
【0101】

【化35】



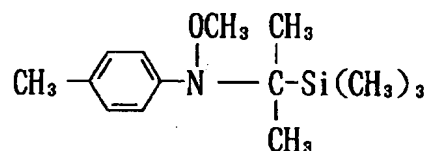
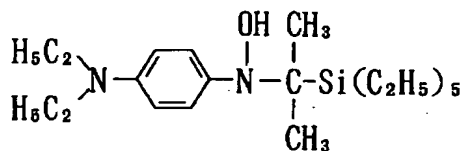
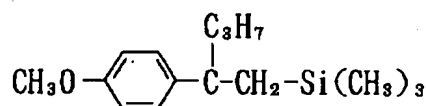
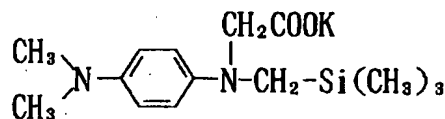
【0102】

※ ※ 【化36】



【0103】

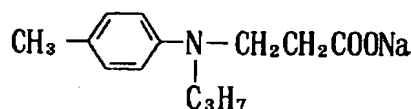
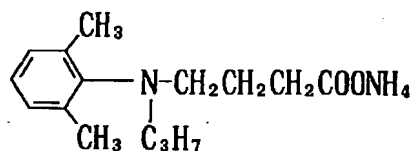
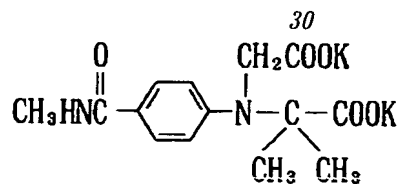
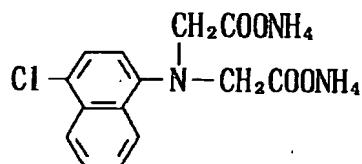
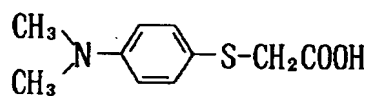
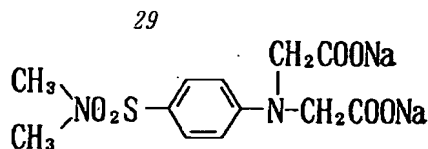
★ ★ 【化37】



【0104】

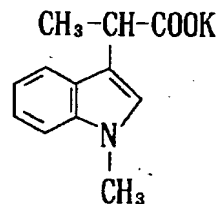
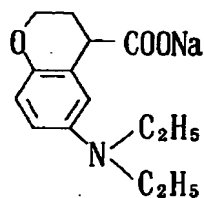
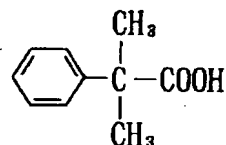
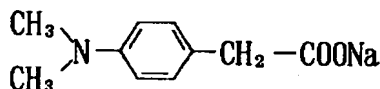
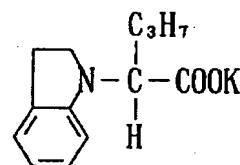
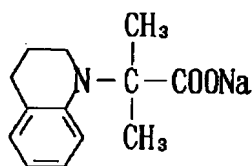
【化38】

(16)



【0105】

* * 【化39】



【0106】上記化合物A-Bの電荷バランスに必要な対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、およびテトラメチルグアニジニウムイオンが挙げられる。

【0107】A-Bの好ましい酸化電位は0～1.5Vであり、より好ましくは0～1.0Vであり、さらに好ましくは0.3～1.0Vの範囲である。

【0108】結合開裂反応から生じるラジカルA・(E₂)の好ましい酸化電位は-0.6～-2.5Vであり、より好ましくは-0.9～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9～-1.6Vの範囲である。

【0109】酸化電位の測定法は以下の通りである。E₁はサイクリックボルタンメトリー法で行うことができる。電子供与体Aをアセトニトリル/0.1Mか塩素酸

リチウムを含有する水80%／20%（容量%）の溶液に溶解させる。ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、飽和カロメル電極（SCE）を参照電極に用いる。25℃で、0.1V／秒の電位走査速度で測定する。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。これらA-B化合物のE₁値は欧州特許第93,731A1に記載されている。

【0110】ラジカルの酸化電位測定は過度的な電気化学及びパルス放射線分解法によって行われている。これらは、J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 132, 同1974, 96, 1287, 同1974, 96, 1295で報告されている。

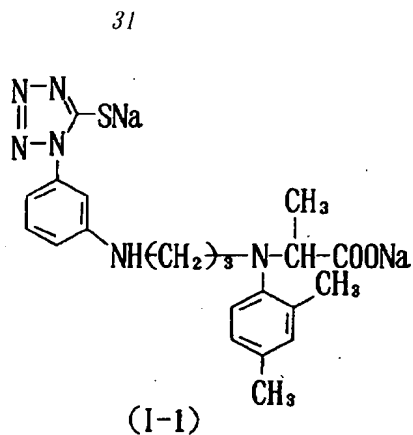
【0111】以下に一般式（1）で表される化合物の具体例を記すが、本発明に用いられる化合物はこれに限定されるものではない。

40

50

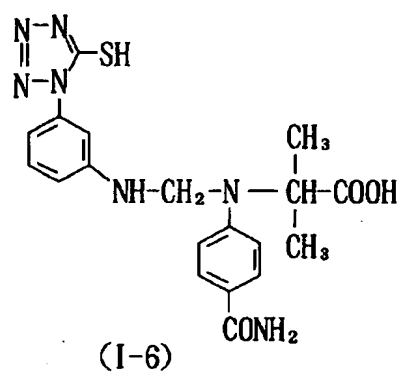
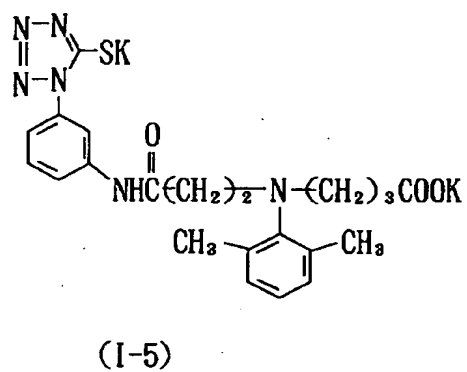
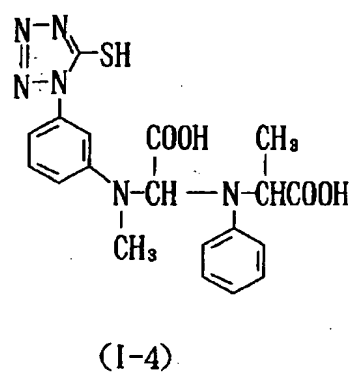
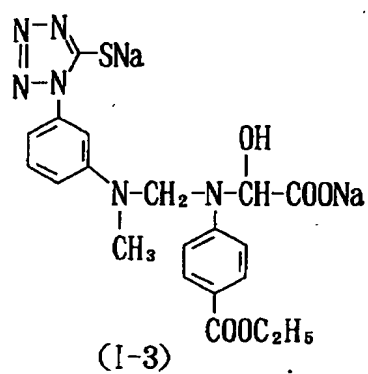
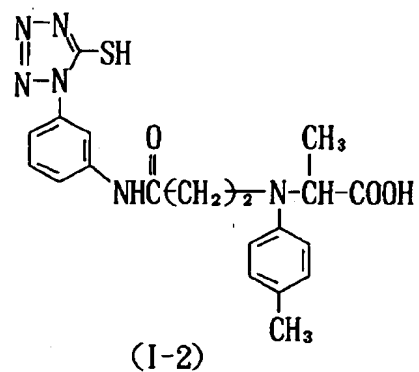
(17)

【0112】



* * 【化40】

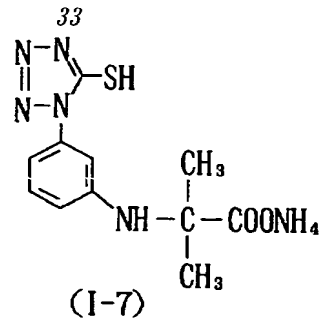
32



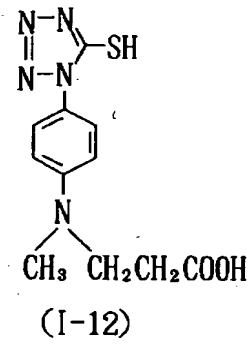
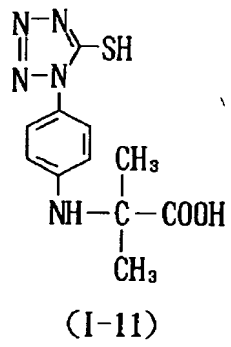
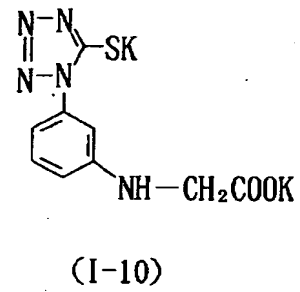
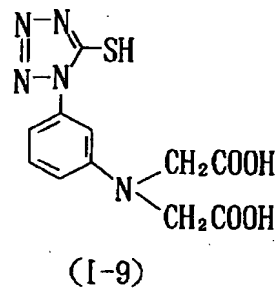
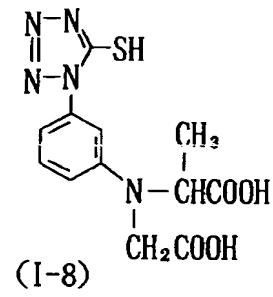
【0113】

【化41】

(18)



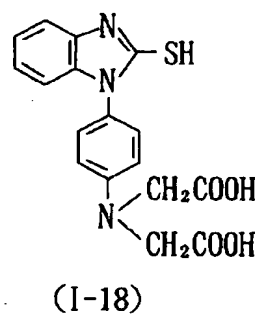
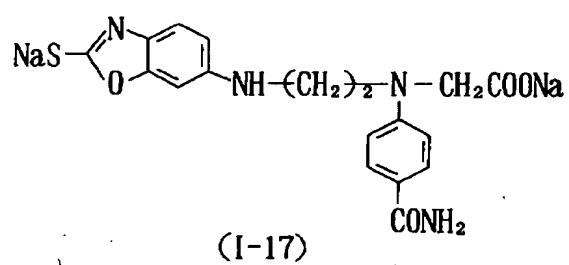
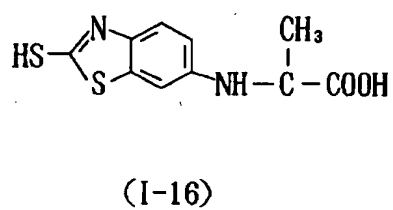
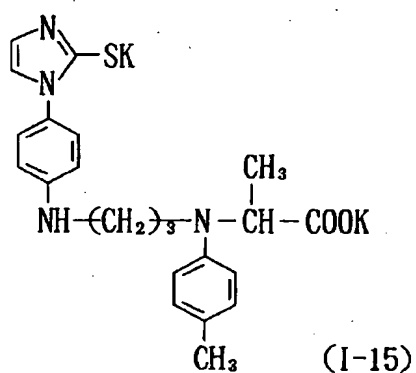
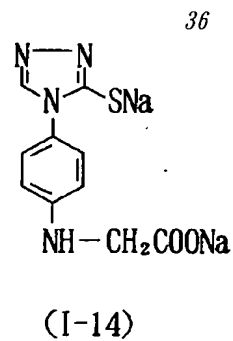
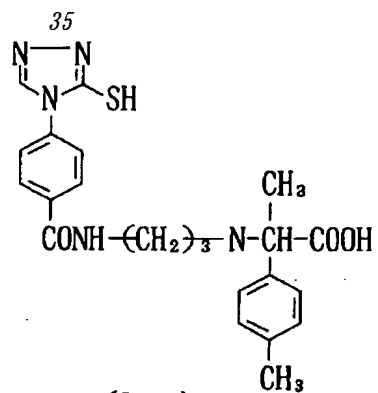
34



【0114】

30 【化42】

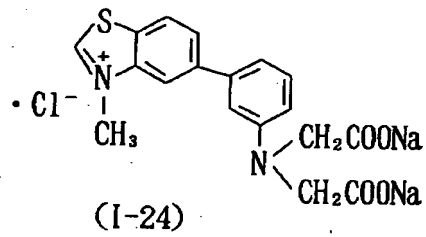
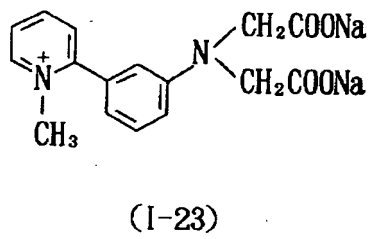
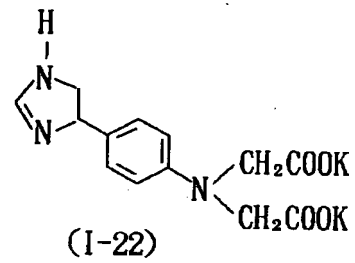
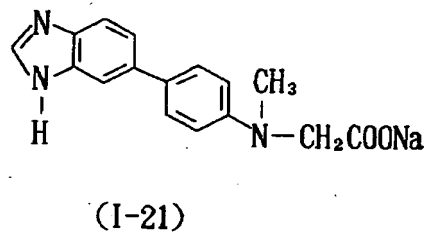
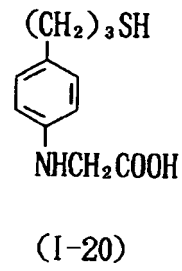
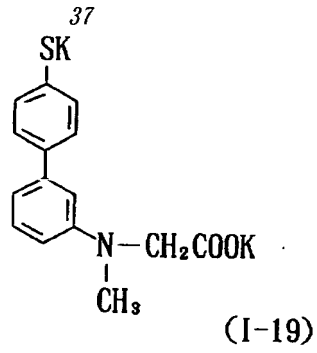
(19)



【 0 1 1 5 】

【 化 4 3 】

(20)

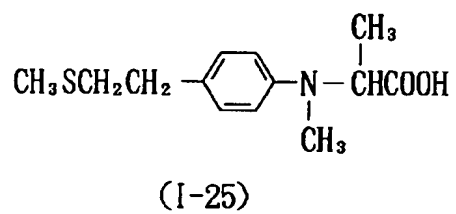


【0116】

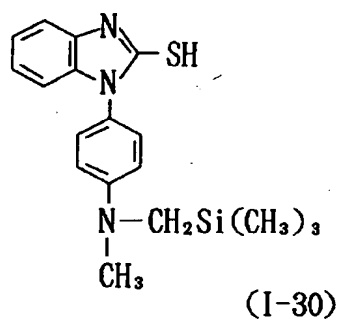
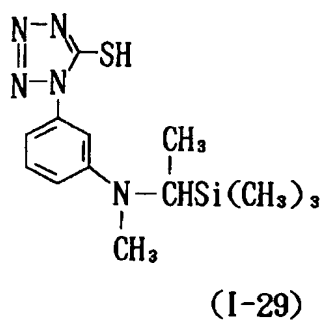
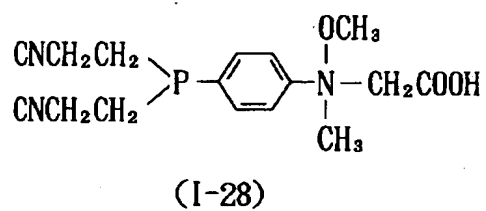
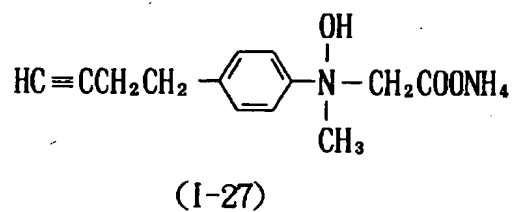
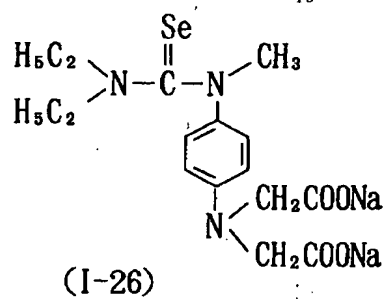
【化44】

(21)

39



40

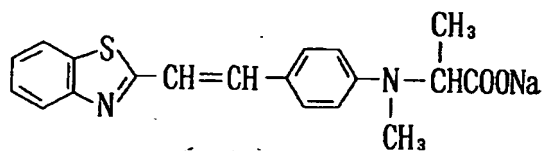


【 0 1 1 7 】

【化 4 5】

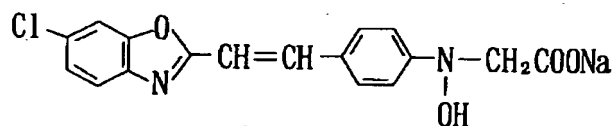
(22)

41

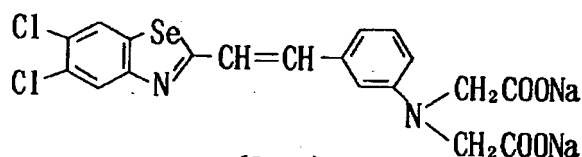


(I-31)

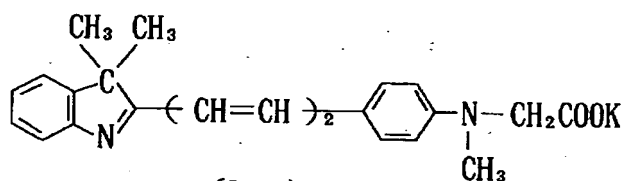
42



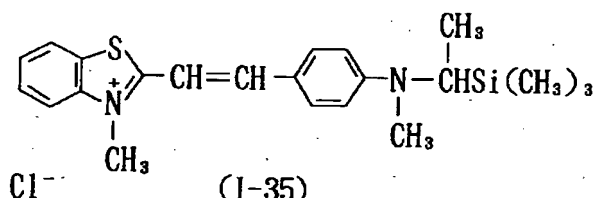
(I-32)



(I-33)



(I-34)



(I-35)

【0118】一般式(I)で表される化合物の合成法としては、米国特許5,747,235、同5,747,236、欧州特許786,692A1、同893,731A1、同893,732A1、WO99/05570等に記載の方法、あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【0119】一般式(I)で表される化合物の添加量としては、乳剤層中、 $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/銀モルが好ましく、さらに好ましくは、 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3}$ モル/銀モルである。

【0120】次に一般式(II)～(VI)について詳細に説明する。一般式(II)中、 R_1 および R_2 で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、2-ペンチル、

n -ヘキシル、 n -オクチル、 t -オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、 n -ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数2～10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、炭素数2～10のアルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、炭素数6～12のアラルキル基(例えば、ベンジル)等が挙げられ、アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のフェニル基(例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル)等が挙げられる。

【0121】一般式(II)中、 R_3 および R_4 で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、

(23)

43

炭素数 1～10 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、2-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、メトキシエチル、エトキシエトキシエチル）、炭素数 3～6 の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数 2～10 のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数 2～10 のアルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数 6～12 のアラルキル基（例えば、ベンジル）等が挙げられ、アリール基としては、炭素数 6～12 の置換もしくは無置換のフェニル基（例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル）、および炭素数 10～16 の置換もしくは無置換のナフチル（例えば無置換ナフチル）が挙げられる。

【0122】また、 R_1 または R_2 と、 R_3 または R_4 は、連結して環を形成しても良い。

【0123】一般式 (II) 中、 R_5 で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数 1～8 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、2-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル）、炭素数 3～6 の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数 2～10 のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数 2～10 のアルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数 6～12 のアラルキル基（例えば、ベンジル）等が挙げられ、アリール基としては、炭素数 6～16 の置換もしくは無置換のフェニル基（例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル、4-（2-ヒドロキシエチル）-フェニル、4-スルフォフェニル、4-クロロ

44

フェニル、4-トリフロロメチルフェニル、3-トリフロロメチルフェニル、4-カルボキシフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、4-（3-カルボキシプロピオニルアミノ）-フェニル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、2, 5-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル）、および炭素数 10～16 のナフチル（例えば無置換ナフチル基、4-メチルナフチル）が挙げられ、ヘテロ環基としては、例えばピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホルルが挙げられる。

【0124】さらに、上記一般式 (II) 中の、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 にはさらに前述の置換基 Y を有していてもよい。

【0125】一般式 (II) 中、 R_1 および R_2 が、各々独立に炭素数 1～4 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは炭素数 6～10 の置換もしくは無置換のフェニル基であり、 R_3 および R_4 が、各々独立に水素原子、炭素数 1～4 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは炭素数 6～10 の置換もしくは無置換のフェニル基であり、 R_5 は炭素数 6～12 の置換もしくは無置換のフェニル基であり、且つ、一般式 (II) で表される化合物の分子量が 350 以下である事が好ましい。

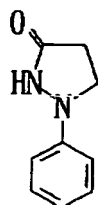
【0126】さらに、一般式 (II) 中、 R_1 および R_2 が、炭素数 1～3 の置換もしくは無置換の直鎖アルキル基であり、 R_3 および R_4 が水素原子であり、 R_5 は炭素数 6～10 の置換もしくは無置換のフェニル基であり、且つ、一般式 (I) で表される化合物の分子量が 300 以下である事がより好ましい。さらに、一般式 (I) 中、 R_1 ないし R_5 の炭素数の総和が 11 以下であることが最も好ましい。

【0127】以下に一般式 (II) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

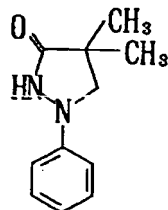
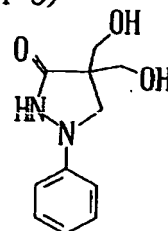
【0128】

【化 46】

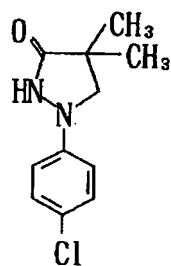
(24)

(II-1)⁴⁵

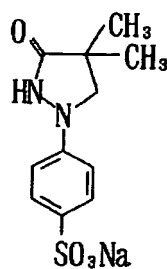
(II-2)

(II-3)⁴⁶

(II-4)



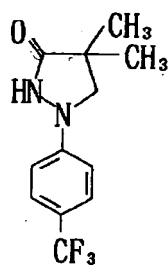
(II-5)



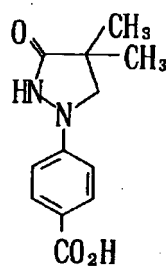
【0129】

* * 【化47】

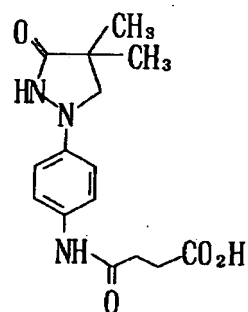
(II-6)



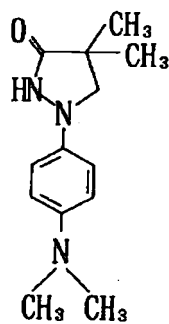
(II-7)



(II-8)



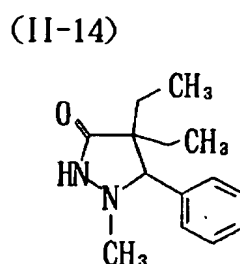
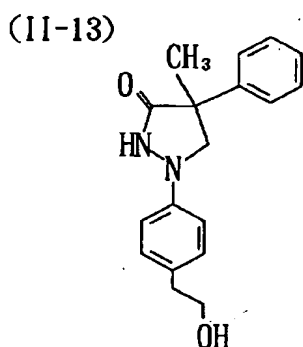
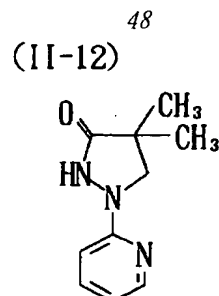
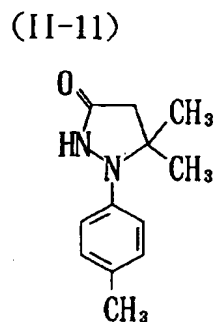
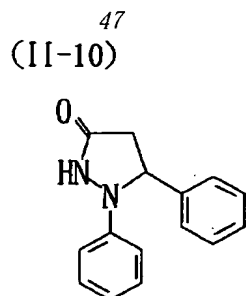
(II-9)



【0130】

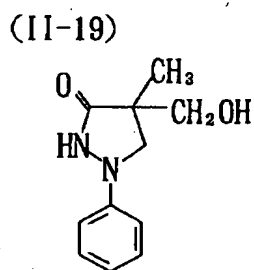
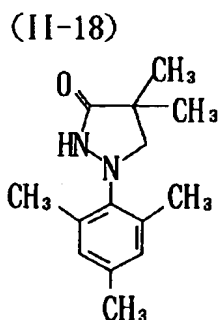
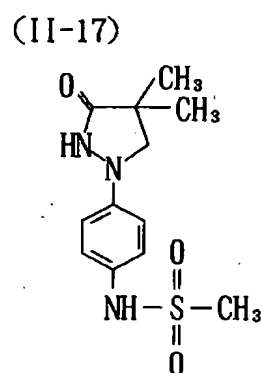
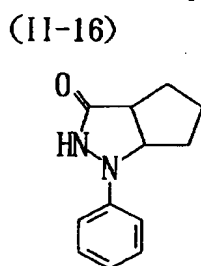
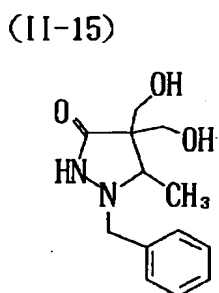
【化48】

(25)



【0131】

* * 【化49】



【0132】一般式(II)で表される化合物は、市販の薬品として、あるいは市販の薬品から既知の方法によって合成される化合物として、容易に入手可能である。一般式(II)の合成方法としては、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ(J. Chem. Soc.) 408頁(1954年)、米国特許2743279(1953年)、米国特許2772282(1953年)等に記載の方法、あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【0133】一般式(II)で表される化合物は好ましくは塗布液を塗布する前または塗布時に乳剤層の隣接層または他層に添加して該乳剤層に拡散させて添加される。乳剤調製時に化学増感前、化学増感中または化学増感終了後に添加することもできる。一般式(II)で表される化合物は、感性層に添加することも、非感光性層に添加することもできる。

【0134】好ましい添加量は上述した添加法および添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハ

(26)

49

ロゲン化銀1モル当たり 5×10^{-6} モルから0.05モル、より好ましくは 1×10^{-5} モルから0.005モルが用いられる。上記の添加量より多い場合、カブリの増加を招くなどの悪影響が現れ好ましくない。

【0135】一般式(II)で表される化合物は水可溶性の溶媒に溶解して添加することが好ましい。酸または塩基によってpHを低くしても高くしてもよく、あるいは界面活性剤を共存してもよい。また乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできるし、公知の分散法で微結晶分散体として添加してもよい。

【0136】一般式(III)で表される化合物についてさらに詳細に説明する。まず、Hyとして好ましく用いられる、 $R_6R_7N-NR_8R_9$ で表わされるヒドラジン構造について詳細に説明する。

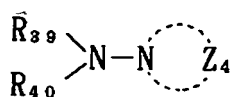
【0137】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。また、 R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 と R_9 が互いに結合して環を形成してもよいが、芳香族ヘテロ環を形成することはない。ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは一般式(III)における $-(Q_1)k_2-(Het)kl$ が置換するためのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または二価のヘテロ環残基である。

【0138】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 としては、例えば炭素原子数1~18、さらに好ましくは1~8の無置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基)、炭素原子数1~18、さら

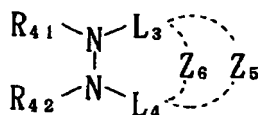
に好ましくは1~8の置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0139】また、 R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 、 R_9 が互いに結合して環を形成してもよい。ただし、芳香族ヘテロ環を形成することはない。これらの*

一般式(Hy-1)



一般式(Hy-2)



一般式(Hy-3)



【0145】式中、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} および R_{42} は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。また、 R_{39} と R_{40} 、 R_{41} と R_{42} が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0146】 Z_4 は炭素原子数4、5または6のアルキレン基を表わす。 Z_5 は炭素原子数2のアルキレン基を表わす。 Z_6 は炭素原子数1または2のアルキレン基を表わす。 Z_7 および Z_8 は炭素原子数3のアルキレン基を表わす。 L_3 および L_4 はメチン基を表わす。

50

*環は、例えば、前述の置換基Yにより置換されていてもよい。

【0140】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 としてさらに好ましくは、無置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、および R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 と R_9 が互いに結合して、環を構成する原子に炭素原子以外(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子)を含まないアルキレン基(アルキレン基は置換(例えば前述の置換基V)されていてもよい)を形成する場合である。

【0141】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 としてさらに好ましくは、ヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子が、無置換メチレン基の場合である。 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 として特に好ましくは炭素原子数1~6の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素原子数1~8の置換アルキル基(例えばスルホアルキル基(例えば2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-スルホブチル)、カルボキシアルキル基(例えばカルボキシメチル、2-カルボキシエチル)、ヒドロキシアルキル基(例えば2-ヒドロキシエチル))および R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 と R_9 がアルキレン鎖により互いに結合して、5員環、6員環および7員環を形成する場合である。

【0142】 $R_6R_7N-NR_8R_9$ で表わされるヒドラジン基には少なくとも1つの $-(Q_1)k_2-(Het)kl$ が置換している。その置換位置は R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 のいずれでもよい。

【0143】更に、本発明において用いる $R_6R_7N-NR_8R_9$ で表わされる化合物は、下記一般式(Hy-1)、(Hy-2)および(Hy-3)から選択される化合物であるとき、特に好ましい。

【0144】

【化50】

【0147】また、一般式(Hy-1)、(Hy-2)および(Hy-3)には、それぞれ少なくとも1つの $-(Q_1)k_2-(Het)kl$ が置換している。さらに好ましくは、一般式(Hy-1)および(Hy-2)から選択される化合物であり、特に好ましくは一般式(Hy-1)から選択される化合物である。

【0148】以下に一般式(Hy-1)について詳細に説明する。 R_{39} および R_{40} は R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 と同義であり、好ましい範囲も同様である。特に好ましく

(27)

51

は、アルキル基およびR₃₉とR₄₀が互いに結合して、無置換テトラメチレン基またはペンタメチレン基を形成する場合である。

【0149】Z₄は炭素原子数4、5または6のアルキレン基を表わし、好ましくは炭素原子数4または5のアルキレン基の場合である。ただし、ヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子にオキソ基が置換していることはない。また、このアルキレン基は無置換でも置換されていても良い。置換基としては例えば前述の置換基Yが挙げられるが、ヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子は無置換メチレン基である場合が好ましい。Z₄として特に好ましくは、無置換テトラメチレン基または無置換ペンタメチレン基である。一般式(Hy-1)で表わされるヒドラジン基には少なくとも1つの-(Q)_k2-(Het)_k1が置換している。その置換位置はR₃₉、R₄₀およびZ₄のいずれでもよい。好ましくは、R₃₉およびR₄₀である。

【0150】以下に一般式(Hy-2)について詳細に説明する。R₄₁およびR₄₂はR₆、R₇、R₈およびR₉と同義であり、好ましい範囲も同様である。特に好ましくは、アルキル基およびR₄₁とR₄₂が互いに結合してトリメチレン基を形成する場合である。Z₄は炭素原子数2のアルキレン基を表わす。Z₅は炭素原子数1または2のアルキレン基を表わす。また、これらのアルキレン基は無置換でも置換されていても良い。置換基としては、例えば前述の置換基Yが挙げられる。Z₅としてさらに好ましくは、無置換エチレン基である。Z₆としてさらに好ましくは、無置換メチレン基およびエチレン基である。L₃およびL₄は置換および無置換のメチン基を表わす。置換基としては、例えば前述の置換基Yが挙げられ、好ましくは無置換アルキル基(例えばメチル基、t-ブチル基)である。さらに好ましくは無置換メチン基である。一般式(Hy-2)で表わされるヒドラジン基

52

には少なくとも1つの-(Q)_k2-(Het)_k1が置換している。その置換位置はR₄₁、R₄₂、Z₅、Z₆、L₃およびL₄のいずれでもよい。好ましくはR₄₁およびR₄₂である。

【0151】一般式(Hy-3)について詳細に説明する。Z₇およびZ₈は各々独立に炭素原子数3のアルキレン基を表わす。ただしヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子にオキソ基が置換していることはない。また、これらのアルキレン基は無置換でも置換されていても良い。置換基としては例えば前述の置換基Yが挙げられるが、ヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子は、無置換メチレン基である場合が好ましい。Z₇およびZ₈として特に好ましくは、無置換トリメチレン、無置換アルキル基、置換トリメチレン基(例えば2,2-ジメチルトリメチレン)である。一般式(Hy-3)で表わされるヒドラジン基には少なくとも1つの-(Q)_k2-(Het)_k1が置換している。その置換位置はZ₇およびZ₈いずれでもよい。

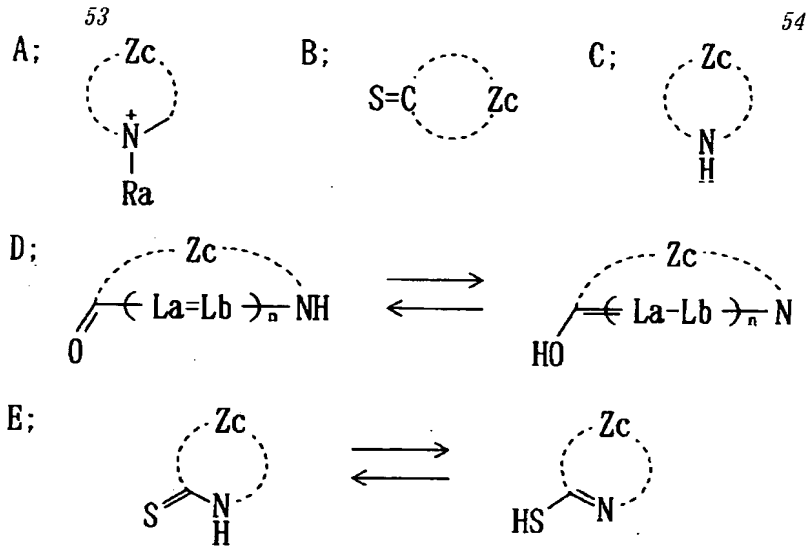
【0152】一般式(III)において、Hetで示される基は、下記の①～⑤のいずれかの構造を持つ。

- ①ヘテロ原子を2つ以上持つ5、6または7員のヘテロ環
- ②4級窒素原子を持つ下記Aで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環
- ③チオキソ基を持つ下記Bで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環
- ④下記Cで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環
- ⑤下記DおよびEで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環。

【0153】

【化51】

(28)



Zcは5、6又は7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わす。

Raは脂肪族基を表わす。

La、Lbはそれぞれメチン基を表わす。

nは、0、1又は2を表わす。

【0154】Raとして好ましくは前述のR₆、R₇、R₈およびR₉のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の例として示したものが挙げられる。

【0155】Zcを環構成原子として含む含窒素ヘテロ環は、少なくとも1個の窒素原子を含み、他に窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子）を含んでいてもよい5員、6員または7員のヘテロ環であり、好ましくはアゾール環（例えばイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ベンゾセレナゾール、ピラゾール、ナフトチアゾール、ナ*

*フトイミダゾール、ナフトオキサゾール、アザベンゾイミダゾール、プリン）、ピリミジン環、トリアジン環、アザインデン環（例えば、トリアザインデン、テトラザインデン、ペンタアザインデン）などが挙げられる。

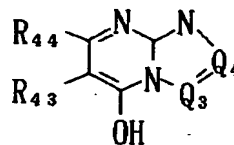
【0156】ただし、Hetで示される基には少なくとも1つの-(Q₁)_{k2}-(Hy)が置換している。

【0157】Hetとしてさらに好ましいものは、下記の一般式(Het-a)、(Het-b)、(Het-c)、(Het-d)および(Het-e)で表わされる化合物である。

【0158】

【化52】

一般式(Het-a)

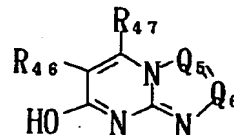


Q₃=N, Q₄=C-R₄₅ 又は Q₃=C-R₄₅, Q₄=N

※ ※ 【化53】

【0159】

一般式(Het-b)



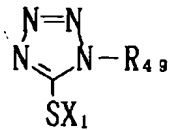
Q₅=N, Q₆=C-R₄₈ 又は Q₅=C-R₄₈, Q₆=N

50 【化54】

【0160】

(29)

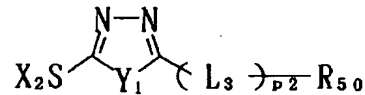
一般式(Het-c)



【0161】

【化55】

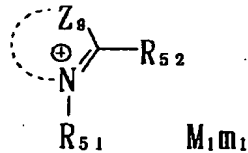
一般式(Het-d)



【0162】

【化56】

一般式(Het-e)



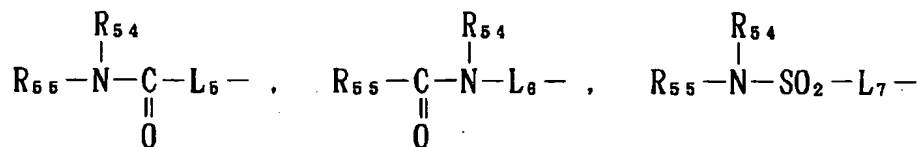
【0163】式中、R₄₃、R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇およびR₄₈は各々独立に水素原子または1価の置換基を表わす。R₄₉はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。X₁は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはブロック基を表わす。Y₁は酸素原子、硫黄原子、>NH、>N-(L₄)_{p3}-R₅₃であり、L₃、L₄は2価の連結基を表わし、R₅₀、R₅₃は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。X₂はX₁と同義である。p₂およびp₃は各々独立に0~3の整数である。好ましくは、p₂およびp₃は1である。

【0164】Z₉は5員または6員の含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わす。R₅₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わす。R₅₂は水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わす。ただし、一般式(Het-a)~(Het-e)には、それぞれ少なくとも1つの-(Q₁)_{k2}-(Hy)が置換している。ただし、一般式(Het-c)、(Het-d)のX₁、X₂に置換することはない。一般式(Het-a)~(Het-e)のうち、好ましくは一般式(Het-a)、(Het-c)および(Het-d)であり、さらに好ましくは一般式(Het-c)である。

10 * 【0165】次に、一般式(Het-a)~(Het-e)について更に詳細に説明する。R₄₃、R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇およびR₄₈は各々独立に水素原子または1価の置換基を表わす。1価の置換基としては、前述のR₆、R₇、R₈、R₉および置換基Yなどを挙げることができる。さらに好ましくは、低級アルキル基(好ましくは置換または無置換の炭素数1~4個のもの、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシメチル、ビニル、アリル)、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは置換または無置換の炭素数1~5個のもの、例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ)、アラルキル基(好ましくは置換または無置換の炭素数7~12個のもの、例えばベンジル、フェネチル、フェニルプロピル)、アリール基(好ましくは置換または無置換の炭素数6~12個のもの、例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル)、アルキルチオ基(好ましくは置換または無置換の炭素数1~10のもの、例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは置換または無置換の炭素数6~12のもの、例えばフェニルチオ)、アリールオキシ基(好ましくは置換または無置換の炭素数6~12のもの、例えばフェノキシ)、炭素原子数3以上のアルキルアミノ基(例えば、プロピルアミノ、ブチルアミノ)、アリールアミノ基(例えば、アニリノ)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、または下記置換基が挙げられる。

【0166】

【化57】



【0167】ここで、L₅、L₆およびL₇はアルキレン基(好ましくは、炭素数1~5のもの、例えばメチレン、プロピレン、2-ヒドロキシプロピレン)で示す連結基を表わす。R₅₄とR₅₅はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ア

ルキニル基(好ましくは置換または無置換の炭素数1~10のもの、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、アリル、プロパルギル)、アラルキル基(好ましくは、置換または無置換

(30)

57

の炭素数7～12のもの、例えばベンジル、フェネチル、ビニルベンジル)、アリール基(好ましくは置換または無置換の炭素数6～12個のもの、例えばフェニル、4-メチルフェニル)、またはヘテロ環基(例えば2-ピリジル)を表わす。R₄₉のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基は無置換でも置換されていてもよい。好ましくはR₆、R₇、R₈、R₉およびVとして挙げた置換基などを挙げる事ができる。

【0168】さらに好ましくは、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アリール基(例えばフェニル)、アシルアミノ基(例えばプロピオニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ)、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル)、アシル基(例えばアセチル)、スルファモイル基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ヘテロ環チオ基(例えば2-ベンゾチアゾ

(30)

58

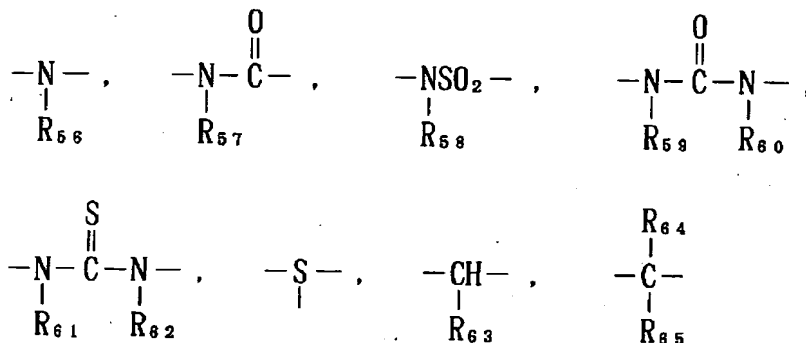
*リルチオ)、カルボン酸基、スルホ基またはそれらの塩などを挙げる事ができる。上記のウレイド基、チオウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基はそれぞれ無置換のもの、N-アルキル置換のもの、N-アリール置換のものを含む。アリール基の例としてはフェニル基や置換フェニル基があり、この置換基としては前述のR₆、R₇、R₈、R₉および置換基Yなどを挙げる事ができる。

【0169】X₁およびX₂で表わされるアルカリ金属原子とは、例えばナトリウム原子、カリウム原子であり、アンモニウム基とは、例えばテトラメチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムである。またブロック基とは、アルカリ条件下で開裂しうる基のことで、例えばアセチル、シアノエチル、メタンスルホニルエチルを表わす。

【0170】L₃、L₄で表わされる2価の連結基の具体例としては、以下の連結基またはこれらを組合せたものを挙げる事ができる。

【0171】

【化58】



【0172】R₅₆、R₅₇、R₅₈、R₅₉、R₆₀、R₆₁、R₆₂、R₆₃、R₆₄およびR₆₅は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基(好ましくは、置換または無置換の炭素数1～4個のもの、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、アリル)またはアラルキル基(好ましくは置換または無置換の炭素数7～12個のもの、例えばベンジル、フェネチル、フェニルプロピル)を表す。R₅₀およびR₅₃は、前述のR₄₉で示したものと同様のものが好ましい。

【0173】Z₉を環構成原子として有するヘテロ環基として好ましくは、チアゾリウム類(例えばチアゾリウム、4-メチルチアゾリウム、ベンゾチアゾリウム、5-メチルベンゾチアゾリウム、5-クロロベンゾチアゾリウム、5-メトキシベンゾチアゾリウム、6-メチルベンゾチアゾリウム、6-メトキシベンゾチアゾリウム、ナフト〔1, 2-d〕チアゾリウム、ナフト〔2, 1-d〕チアゾリウム)、オキサゾリウム類(例えばオキサゾリウム、4-メチルオキサゾリウム、ベンゾオキ

サゾリウム、5-クロロベンゾオキサゾリウム、5-フェニルベンゾオキサゾリウム、5-メチルベンゾオキサゾリウム、ナフト〔1, 2-d〕オキサゾリウム)、イミダゾリウム類(例えば1-メチルベンゾイミダゾリウム、1-プロピル-5-クロロベンゾイミダゾリウム、1-エチル-5, 6-シクロロベンゾイミダゾリウム、1-アリル-5-トリフロロメチル-6-クロロベンゾイミダゾリウム)、セレナゾリウム類(例えばベンゾセレナゾリウム、5-クロロベンゾセレナゾリウム、5-メチルベンゾセレナゾリウム、5-メトキシベンゾセレナゾリウム、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾリウム)などが挙げられる。特に好ましくはチアゾリウム類(例えば、ベンゾチアゾリウム、5-クロロベンゾチアゾリウム、5-メトキシベンゾチアゾリウム、ナフト〔1, 2-d〕チアゾリウム)である。

【0174】R₅₁およびR₅₂として好ましくは、水素原子、炭素数1～18の無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル)、または置換アルキ

50

(31)

59

ル基（置換基として例えば、ビニル基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素である。）、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数6～10の単環式のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ）、炭素数1～3のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、炭素数1～8のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メシル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、スルファモイル基（例えばスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル、4-クロルフェニル、4-メチルフェニル、 α -ナフチル）で置換された炭素数1～18のアルキル基）が挙げられる。ただし、R₅₁が水素原子であることはない。さらに好ましくは、R₅₁は無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル）、アルケニル基（例えばアリル基）であり、R₅₂は水素原子および無置換低級アルキル基（例えば、メチル、エチル）である。

【0175】M₁、m₁は、一般式(He t-e)で表わされる化合物のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンであり、一方陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えば弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トリルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン）、1,5-ナフタレンジスルホン酸イミド、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオ

60

ン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。好ましくは、アンモニウムイオン、沃素イオン、臭素イオン、p-トリルエンスルホン酸イオンである。

【0176】一般式(He t-a)～(He t-e)で表わされる含窒素ヘテロ環には、それぞれ少なくとも1つの-(Q₁)_{k2}-(Hy)が置換している。その置換位置は、R₄₃、R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉、R₅₀、R₅₁、Y₁、L₃およびZ₉などである。

【0177】一般式(III)において、Q₁は炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表わす。好ましくは、炭素数1～8のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、炭素数6～12のアリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、炭素数2～8のアルケニレン基（例えば、エチニレン、プロペニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N(R₀)-(R₀は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)、2価のヘテロ環残基（例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル、ピリミジン-2,4-ジイル、キノキサリン-2,3-ジイル）を1つまたはそれ以上組合せて構成される炭素数4～20の2価の連結基を表わす。さらに好ましくはウレイド基、エステル基、アミド基である。

【0178】一般式(III)において、k₁およびk₃は好ましくは1または2である。より好ましくは、k₁、k₂およびk₃がいずれも1の場合である。k₁またはk₃が2以上のとき、Hy、He tはそれぞれ同一でも異なってもよい。

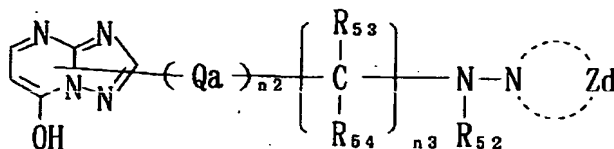
【0179】本発明の一般式(III)で表される化合物において、より好ましい化合物は下記一般式(III-A)、(III-B)、(III-C)、(III-D)および(III-E)で表される。

【0180】

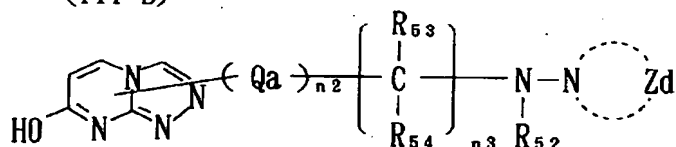
【化59】

(32)

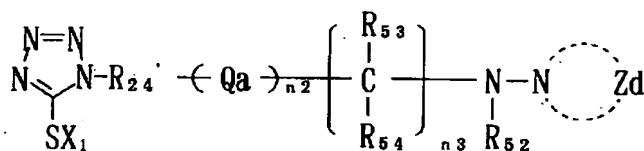
61
一般式(III-A)



(III-B)

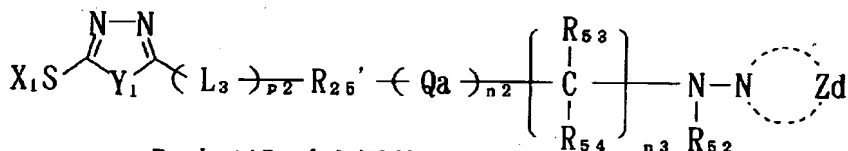


(III-C)



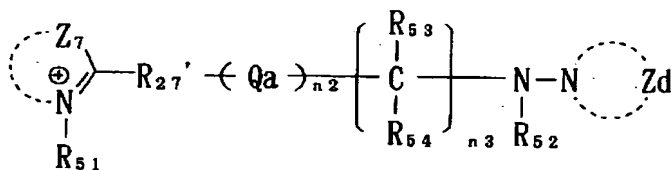
R_{24}' はアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基

(III-D)



R_{25}' は R_{24}' と同義

(III-E)



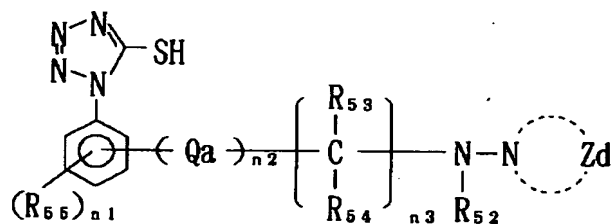
R_{27}' はアルキレン基

【0181】更に、本発明において特に好ましい化合物は下記一般式 (III - F) で表わされる。

【0182】

【化60】

(III-F)



【0183】式中、Qaは一般式(III)のQ₁と同義である。Zbは一般式(Hy-1)のZ₄と同義である。R₅₅は1価の置換基を表わす。R₅₂はアルキル基、アルケ

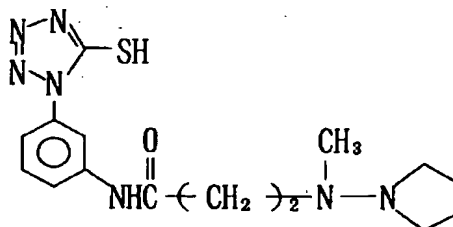
(33)

63

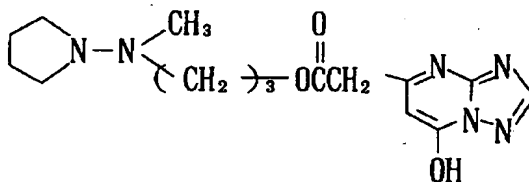
ニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。R₅₃およびR₅₄は各々独立に水素原子または1価の置換基を表わす。n₁は0～4の整数を表わす。n₂は0または1を表わす。n₃は1～6の整数を表わす。X₁は一般式(Het-c)のX₁と同義である。Y₁、L₃、p₂は一般式(Het-d)のY₁、L₃、p₂とそれぞれ同義である。R₅₁は一般式(Het-e)のR₅₁と同義である。n₁およびn₃が2以上のとき、R₅₅およびC(R₅₃)(R₅₄)がくり返されるが同一である必要はない。

【0184】更に、詳述すると、Qaは一般式(III)のQ₁と同様のものが好ましく、さらに好ましくは、ウレイド基、エステル基またはアミド基である。Zbは一般 *

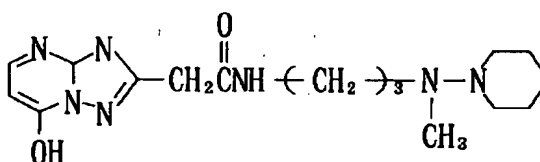
III-1



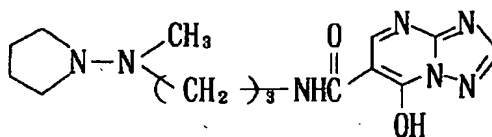
III-2



III-3



III-4



【0187】

64

* 式(Hy-1)のZ₄と同様のものが好ましく、さらに好ましくは無置換テトラメチレン基、ペンタメチレン基である。R₅₅はR₄₃と同様のものが好ましい。R₅₂はR₆、R₇、R₈およびR₉と同様のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1～4の無置換アルキル基(例えばメチル、エチル)である。R₅₃およびR₅₄はR₄₃と同様のものが好ましく、特に好ましくは水素原子である。n₁として好ましくは0または1である。n₂として好ましくは1である。n₃として好ましくは2～4である。

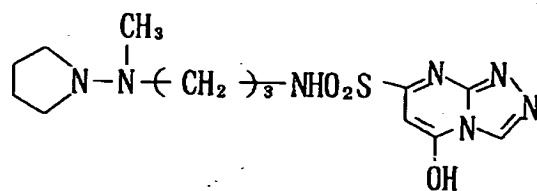
10 【0185】次に、本発明において用いる化合物の典型的な例を挙げるが、これに限定されるものではない。

【0186】

【化61】

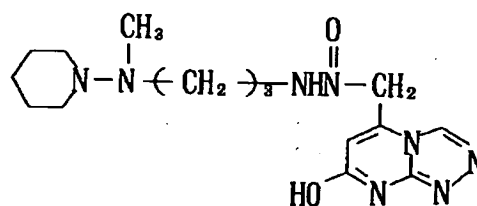
40 【化62】

(34)

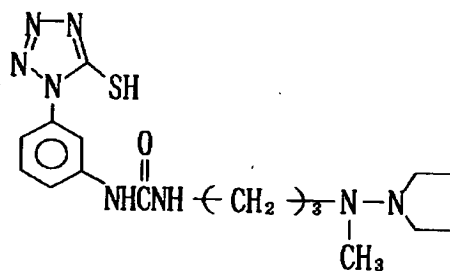
65
III-5

66

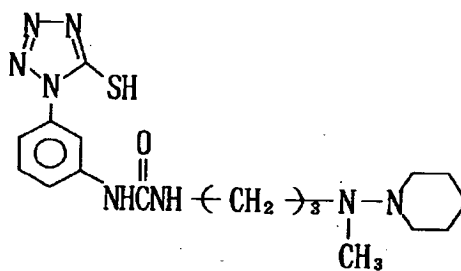
III-6



III-7



III-8



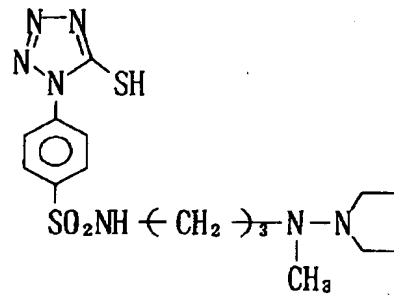
【0188】

【化63】

(35)

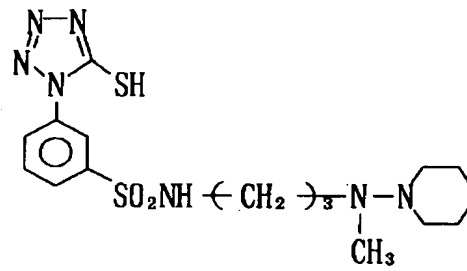
67

III-9

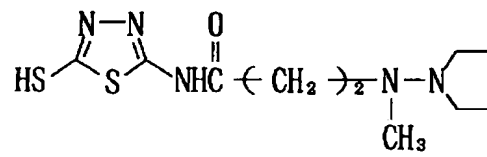


68

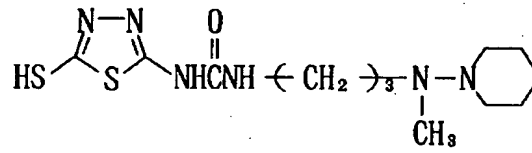
III-10



III-11



III-12



【0189】

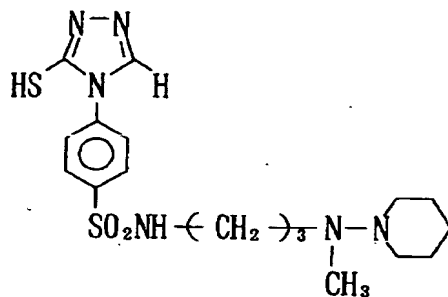
【化64】

(36)

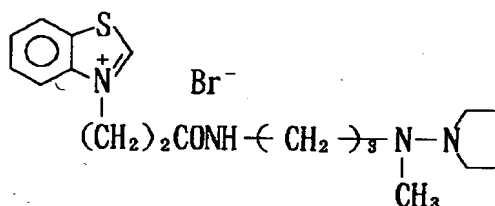
69

70

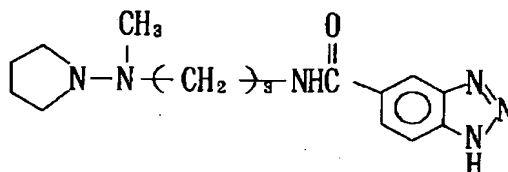
III-13



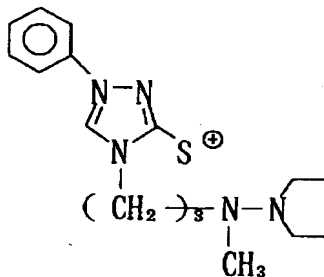
III-14



III-15



III-16



【0190】本発明に用いられる一般式(III)のHetは、米国特許第3,266,897号、ベルギー特許第671,402号、特開昭60-138548号、特開昭59-68732号、特開昭59-123838号、特公昭58-9939号、特開昭59-137951号、特開昭57-202531号、特開昭57-164734号、特開昭57-14836号、特開昭57-116340号、米国特許第4,418,140号、特開昭58-95728号、特開昭55-79436号、OLS2,205,029号、OLS1,962,605号、特開昭55-59463号、特公昭48-18257号、特公昭53-28084号、特開昭53-48723号、特公昭59-52414号、特開昭58-217928号、特公昭49-8334号、米国特許第3,598,602号、米国特許第887,009号、英国特許第965,047号、ベルギー特許第737809号、米国特許第3,622,340号、特開昭60-87322号、特開昭57-211142号、特開昭58

-158631号、特開昭59-15240号、米国特許3,671,255号、特公昭48-34166号、特公昭48-322112号、特開昭58-221839号、特公昭48-32367号、特開昭60-130731号、特開昭60-122936号、特開昭60-117240号、米国特許3,228,770号、特公昭43-13496号、特公昭43-10256号、特公昭47-8725号、特公昭47-30206号、特公昭47-4417号、特公昭51-25340号、英国特許1,165,075号、米国特許3,512,982号、米国特許1,472,845号、特公昭39-22067号、特公昭39-22068号、米国特許3,148,067号、米国特許3,759,901号、米国特許3,909,268号、特公昭50-40665号、特公昭39-2829号、米国特許3,148,066号、特公昭45-22190号、米国特許1,399,449号、英国特許1,287,284号、米国特許3,900,321号、米国特許3,65

(37)

71

5, 391号、米国特許3, 910, 792号、英国特許1, 064, 805号、米国特許3, 544, 336号、米国特許4, 003, 746号、英国特許1, 344, 525号、英国特許972, 211号、特公昭43-4136号、米国特許3, 140, 178号、仏国特許2, 015, 456号、米国特許3, 114, 637号、ベルギー特許681, 359号、米国特許3, 220, 839号、英国特許1, 290, 868号、米国特許3, 137, 578号、米国特許3, 420, 670号、米国特許2, 759, 908号、米国特許3, 622, 340号、OLS2, 501, 261号、DAS1, 772, 424号、米国特許3, 157, 509号、仏国特許1, 351, 234号、米国特許3, 630, 745号、仏国特許2, 005, 204号、独国特許1, 447, 796号、米国特許3, 915, 710号、特公昭49-8334号、英国特許1, 021, 199号、英国特許919, 061号、特公昭46-17513号、米国特許3, 202, 512号、OLS2, 553, 127号、特開昭50-104927号、仏国特許1, 467, 510号、米国特許3, 449, 126号、米国特許3, 503, 936号、米国特許3, 576, 638号、仏国特許2, 093, 209号、英国特許1, 246, 311号、米国特許3, 844, 788号、米国特許3, 535, 115号、英国特許1, 161, 264号、米国特許3, 841, 878号、米国特許3, 615, 616号、特開昭48-39039号、英国特許1, 249, 077号、特公昭48-34166号、米国特許3, 671, 255号、英国特許1, 459160号、特開昭50-6323号、英国特許1, 402, 819号、OLS2, 031, 314号、リサーチディスクロージャー13651号、米国特許3, 910, 791号、米国特許3, 954, 478号、米国特許3, 813, 249号、英国特許1, 387, 654号、特開昭57-135945号、特開昭57-96331号、特開昭57-22234号、特開昭59-26731号、OLS2, 217, 153号、英国特許1, 394, 371号、英国特許1, 308, 777号、英国特許1, 389, 089号、英国特許1, 347, 544号、独国特許1, 107, 508号、米国特許3, 386, 831号、英国特許1, 129, 623号、特開昭49-14120号、特公昭46-34675号、特開昭50-43923号、米国特許3, 642, 481号、英国特許1, 269, 268号、米国特許3, 128, 185号、米国特許3, 295, 981号、米国特許3, 396, 023号、米国特許2, 895, 827号、特公昭48-38418号、特開昭48-47335号、特開昭50-87028号、米国特許3, 236, 652号、米国特許3, 443, 951号、英国特許1, 065, 669号、米国特許3, 312, 552号、米国特許3, 310, 405号、米国特

72

許3, 300, 312号、英国特許952, 162号、英国特許952, 162号、英国特許948, 442号、特開昭49-120628号、特公昭48-35372号、特公昭47-5315号、特公昭39-18706号、特公昭43-4941号、特開昭59-34530号などに記載されており、これらを参考にして合成することができる。

【0191】本発明の一般式 (III) におけるHyは種々の方法で合成できる。例えば、ヒドラジンをアルキル化する方法により合成できる。アルキル化の方法としては、ハロゲン化アルキルおよびスルホン酸アルキルエステルを用いて置換アルキル化する方法、カルボニル化合物と水素化シアノホウ素ナトリウムを用いて還元的にアルキル化する方法、およびアシル化した後水素化リチウムアルミニウムを用いて還元する方法などが知られている。例えば、エス・アール・サンドラー (S. R. Sandler)、ダブリュー・カロ (W. Karo)、「オーガニック・ファンクショナル・グループ・プレパレーションズ (Organic Functional Group Preparation)」第1巻、第14章、434~465頁 (1968年)、アカデミック・プレス (Academic Press) 社刊、イー・エル・クレナン (E. L. Crenan) 等ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (Journal of The American Chemical Society) 第112巻第13号5080頁 (1990年) などに記載されており、それらを参照すれば合成できる。

【0192】また、 $-(Q_1)_{k2}-(Hy)$ 部分のアミド結合形成反応およびエステル結合形成反応をはじめとする結合形成反応は有機化学において知られている方法を利用することができる。すなわちHetとHyを連結せしめる方法、Hetの合成原料および中間体にHyを連結せしめてからHetを合成する方法、逆にHyの合成原料および中間体をHet部分に連結せしめた後にHyを合成する方法などいずれの方法でもよく、適宜選択して合成できる。これらの連結のための合成反応については、例えば日本化学会編、新実験化学講座14、有機化合物の合成と反応、I-V巻、丸善、東京 (1977年)、小方芳郎、有機反応論、丸善、東京 (1962年) L. F. Fieser and M. Fieser, Advanced Organic Chemistry、丸善、東京 (1962年) など、多くの有機合成反応における成書を参考にすることができる。より具体的には、特開平7-135341号の実施例1~2に示した方法などで合成することができる。

【0193】乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げる事ができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。本発明の一般式 (III) で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合

(38)

73

溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加してもよい。

【0194】一般式(III)で表わされる化合物は、乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の一般式(III)で表わされる化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有する。

【0195】以下に一般式(IV-1)および(IV-2)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(IV-1)において、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} で表される置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメチル、エチル、iso-プロピル。)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~20。例えばフェニルメチル。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~10。例えばアリル。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~10。例えばメトキシ、エトキシ。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20。例えばアセチルアミノ。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメタンスルホニルアミノ。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメチルウレイド。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20。例えばメトキシカルボニルアミノ。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~20。例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20。例えばフェニルオキシ。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは0~20。例えばメチルスルファモイル。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばカルバモイル、メチルカルバモイル。)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメチルチオ、カルボキシメチルチオ。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20。例えばフェニルチオ。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメタンスルホニル。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~20。例えばメタンスルフィニル。)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、

74

フッ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは1~20。例えばメチルアミノ。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~20。)、アシル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20。例えばアセチル、ベンゾイル。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20。例えばメトキシカルボニル。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは2~20。例えばアセトキシ。)、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基(例えばピリジル、フリル、チエニル)などが挙げられる。また、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。

【0196】 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} で表される置換基として好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基であり、特に好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基である。

【0197】 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} のうち、好ましくは1個以上3個以下が水素原子であり、より好ましくは2個以上3個以下が水素原子である場合である。特に好ましくは、3個水素原子の場合である。 R_{10} と R_{13} は、同時にアルキル基の場合、全く同じ炭素数の置換基をとることはない。例えば、 $R_{10} = t-C_8H_{17}$ 、 $R_{13} = n-C_{15}H_{31}$ は有り得るが、同時に R_{10} 、 R_{13} とも $t-C_8H_{17}$ であることはない。同じ種類の置換基となる場合、 R_{10} と R_{13} の置換基の炭素数の差が、好ましくは5以上であり、より好ましくは10以上である。 R_{11} と R_{12} も R_{10} と R_{13} の場合と同様である。

【0198】一般式(IV-1)で表される化合物のうち、好ましくは一般式(IV-1-a)であり、より好ましくは一般式(IV-1-b)であり、特に好ましくは(IV-1-c)で表される化合物である。

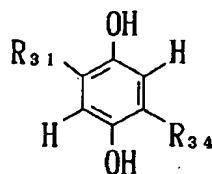
【0199】

【化65】

(39)

一般式 (IV-1-a)

75



【0200】式中、 R_{10} および R_{13} は、一般式 (IV-1) のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0201】

【化66】

一般式 (IV-1-c)

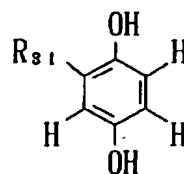
【0204】式中、 R_{56} は、置換基を有してもよいアルキル基である。このアルキル基の有してもよい置換基としては、一般式 (IV-3) の R_{10} で表わされる置換基として挙げたものが適用できる。

【0205】一般式 (IV-2) において、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} で表される置換基としては、例えば R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} で表される置換基が有してもよい置換基を挙げることができる。 R_{14} で表される置換基として好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基であり、特に好ましくは、アルキル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基である。

【0206】 R_{15} で表される置換基として好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基であり、特に好ましくはアルキル基、アシルアミノ基、

一般式 (IV-1-b)

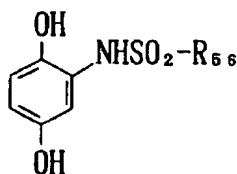
76



【0202】式中、 R_{10} は、一般式 (IV-1) のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0203】

10 【化67】



スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基である。

【0207】 R_{16} で表される置換基として好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基であり、特に好ましくはアルキル基である。

【0208】 Z_x は、4~6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。非金属原子としては好ましくは炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子であり、より好ましくは炭素原子、酸素原子であり、特に好ましくは炭素原子である。また、好ましい環員数は5または6であり、より好ましくは6員環である。この環上には置換基を有してもよく、置換基としては例えば R_{14} で表される置換基として挙げたものが適用できる。置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

【0209】一般式 (IV-2) で表される化合物のうち、好ましくは一般式 (IV-2-a) であり、より好ましくは一般式 (IV-2-b) で表される化合物である。

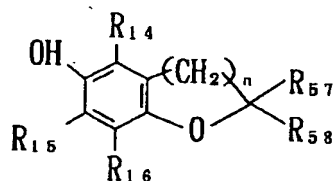
【0210】

【化68】

(40)

77

一般式 (IV-2-a)



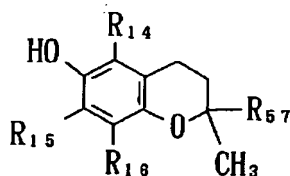
78

【0211】式中、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、一般式 (IV-2) のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。nは、1または2を表す。R₅₇およびR₅₈は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基を表す。

【0212】

【化69】

一般式 (IV-2-b)



【0213】式中、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、一般式 (IV-2) のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。R₅₇は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基を表す。nは、好ましくは2である。R₅₇およびR₅₈ * 20

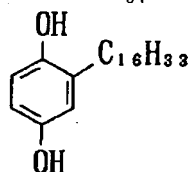
* 58で表されるアルキル基およびアルケニル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、好ましくは直鎖または分岐である。また、好ましい炭素数は1~30であり、より好ましくは1~20である。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、iso-プロピルが挙げられ、アルケニル基としてはアリルが挙げられる。R₅₇およびR₅₈で表されるアルコキシ基は、アルキルの部分が直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、スピロクロマン類のようにR₅₇とR₅₈が環を形成してもよい。好ましくは炭素数1~20であり、より好ましくは1~10である。例えばメトキシ、エトキシが挙げられる。

【0214】以下に一般式 (IV-1) および (IV-2) で表される化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

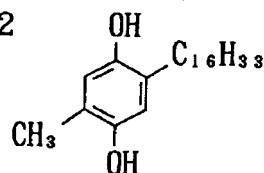
【0215】

【化70】

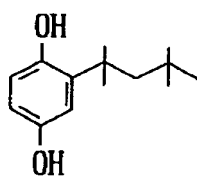
IV-1-1



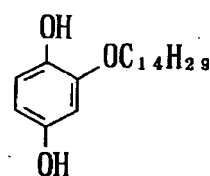
IV-1-2



IV-1-3



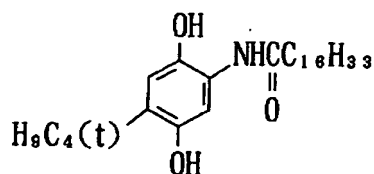
IV-1-4



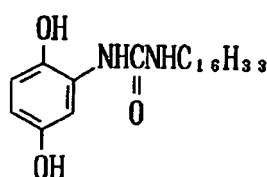
【0216】

※ ※ 【化71】

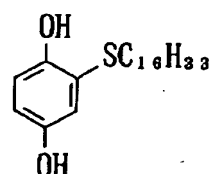
IV-1-5



IV-1-6



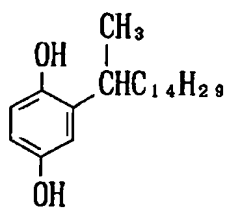
IV-1-7



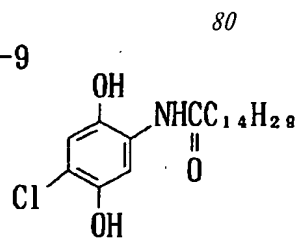
【0217】

【化72】

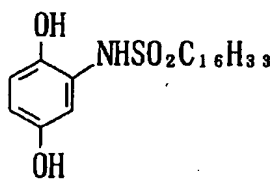
(41)

IV-1-8⁷⁹

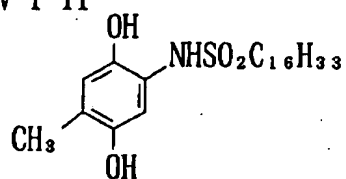
IV-1-9



IV-1-10



IV-1-11



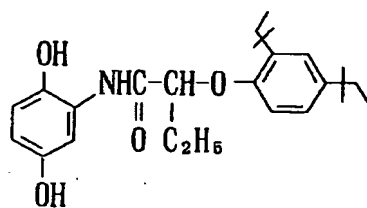
【0218】

【化73】

(42)

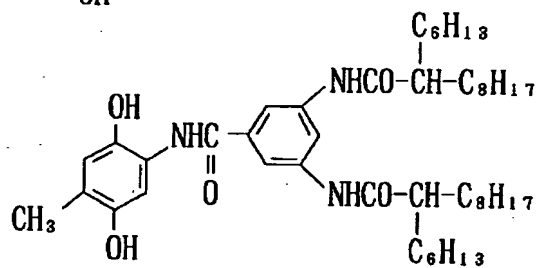
81

IV-1-12

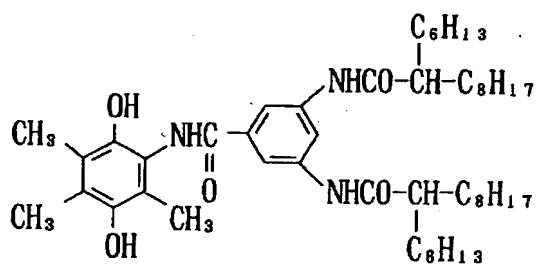


82

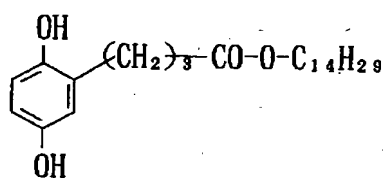
IV-1-13



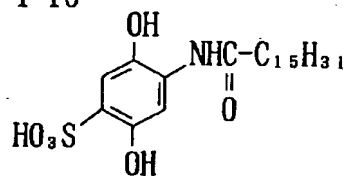
IV-1-14



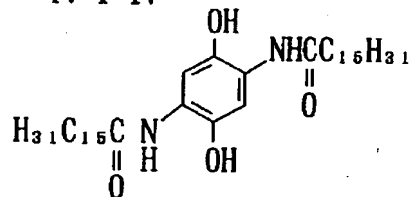
IV-1-15



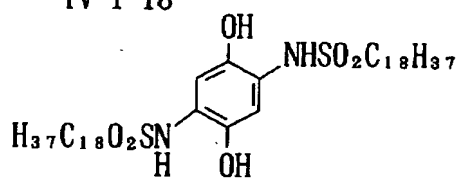
IV-1-16



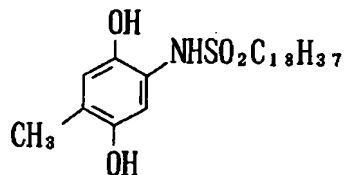
IV-1-17



IV-1-18



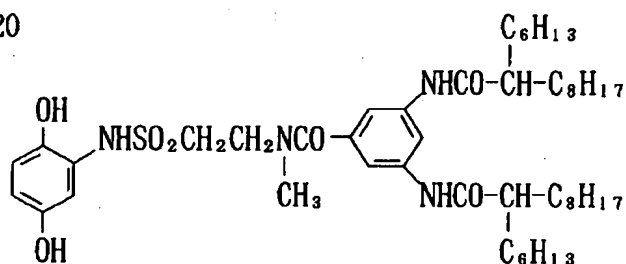
IV-1-19



【0219】

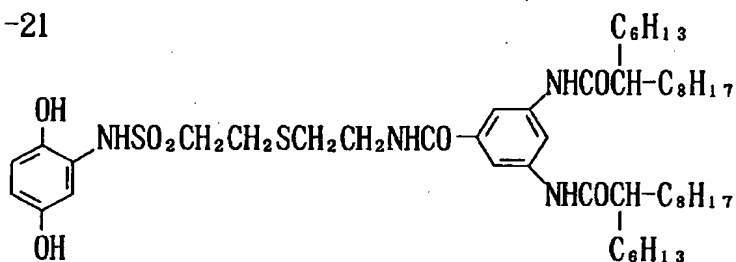
【化74】

(43)

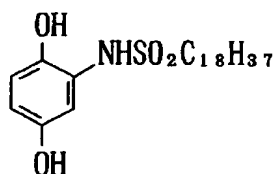
83
IV-1-20

84

IV-1-21



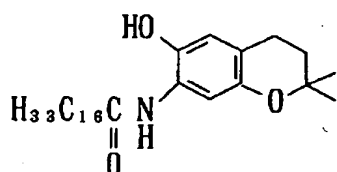
IV-1-22



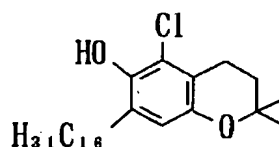
【0220】

* * 【化75】

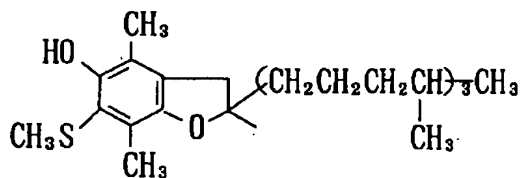
IV-2-1



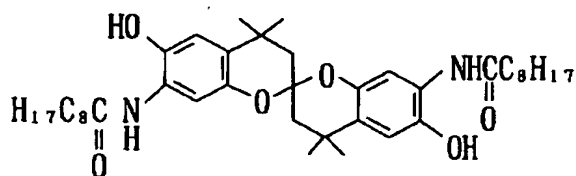
IV-2-2



IV-2-3



IV-2-4



【0221】一般式 (IV) で表される化合物は、例えば
米国特許2728659号、同2549118号、同2
732300号、ジャーナル オブ アメリカ ケミカ

ルソサイエティ 111巻、20号、1989年、79
32頁 (Journal of American Chemical Society, 111, 2
0, 1989, 7932)、シンセシス、12巻、1995年、1

549頁 (Synthesis, 12, 1995, 1549)、Q. J. Pharm. Pharmacol., 17, 1944, 325, Chem. Pharm. Bull., 14, 1966, 1052, Chem. Pharm. Bull., 16, 1968, 853等に記載されている方法によって合成することができる。

【0222】また、一般式(IV)で表される化合物は、例えば米国特許2421811、同2421812、同2411967、同2681371、J. Amer. Chem. Soc., 65, 1943, 1276, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1943, 1281, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, 1887, J. Amer. Chem. Soc., 107, 24, 1985, 7053, Helv. Chim. Acta., 21, 1938, 939, Helv. Chim. Acta., 28, 1945, 438, Chem. Ber., 71, 1938, 2637, J. Org. Chem., 4, 1939, 311, J. Org. Chem., 6, 1941, 229, J. Chem. Soc., 1938, 1382, Helv. Chim. Acta., 21, 1931, 1234, Tetrahedron Lett., 33, 26, 1992, 3795, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1, 1981, 1437, Synthesis, 6, 1995, 693等に記載されている方法によって合成することができる。

【0223】本発明の式(IV-1)および(IV-2)で表される化合物は公知の分散法により乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散する場合、色素形成カプラーまたは高沸点有機溶媒など写真業界で一般的に用いられる添加剤と共存させることができる。また微結晶分散物として添加することもできる。

【0224】本発明の式(IV-1)および(IV-2)で表される化合物の添加量は添加乳剤層のハロゲン化銀1モル当たり、 5×10^{-4} ~1モル、さらに好ましくは 1×10^{-3} ~ 5×10^{-1} モルである。

【0225】一般式(III)と一般式(IV-1)または(IV-2)の化合物の組み合わせでは、一般式(III-F)と一般式(IV-1-b)もしくは(IV-5)で表される化合物の組み合わせが好ましい。

【0226】一般式(V-1)~(V-3)で表される化合物をさらに詳細に説明する。本発明におけるアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式(V-1)において、 R_{a1} はアルキル基(好ましくは炭素数1~13のアルキル基で例えばメチル、エチル、i-プロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~14のアルケニル基で例えばアリル、2-ブテニル、イソプロペニル、オレイル、ビニル)、アリール基(好ましくは炭素数6~14のアリール基で例えばフェニル、ナフチル)を表す。 R_{a2} は水素原子または R_{a1} で示した基を表す。 R_{a3} は、水素原子または炭素数1~10の置換または無置換のアルキル基(例えばメチル、i-ブチル、シクロヘキシル)またはアルケニル基(例えばビニル、i-プロペニル)を表す。 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} に含まれる炭素数の総和は20以下であり、12以下がより好ましい。 R_{a1} および R_{a1} の置換基としては例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、シリルオキ

シ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。 R_{a1} と R_{a3} もしくは R_{a2} と R_{a3} が互いに結合して、5~7員環を形成しても良い。

【0227】一般式(V-2)において、 X_a はヘテロ環基(環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子またはリン原子の少なくとも一つ有する5~7員環状のヘテロ環を形成する基であり、ヘテロ環の結合位置(1価基の位置)は炭素原子であり、例えば、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、1, 3, 5-トリアジン-2-イル、1, 2, 4-トリアジン-3-イルモルホリニル、フォスフィノリン-2-イルを表す。 R_{b1} は一般式(A-1)の R_{a1} と同じ意味でのアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。

【0228】一般式(V-3)において、 Y は $-N=C-$ とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群(例えば形成される環基がイミダゾリル、ベンズイミダゾリル、1, 3-チアゾール-2-イル、2-イミダゾリン-2-イル、プリニル、3H-インドール-2-イル)を表わす。 Y はさらに $-N=C-$ 基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群であって、かつ $-N=C-$ 基の炭素原子と結合する Y の末端が $-N(R_{c1})-$ 、 $-C(R_{c2})(R_{c3})-$ 、 $-C(R_{c4})=$ 、 $-O-$ および $-S-$ からなる群から選択される1の基(各基の左側で $-N=C-$ の炭素原子と結合する)を表わす。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は同一でも異なっても良く、水素原子または置換基(例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子)を表わす。 Y によって形成される6員環基としては例えばキノリル、イソキノリル、フタラジニル、キノキサリニル、1, 3, 5-トリアジン-5-イル、6H-1, 2, 5-チアジジン-6-イルが挙げられる。

【0229】一般式(V-2)において、 R_{b1} はアルキル基、アルケニル基ものが好ましく、アルキル基のものはさらに好ましい。一方、一般式(V-2)は下記一般式(V-4)で表されるものが好ましい。

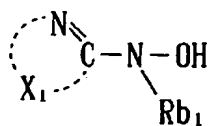
【0230】

【化76】

(45)

一般式 (V-4)

87



【0231】一般式 (V-4) において、Rb₁は一般式 (V-2) の Rb₁と同義であり、X₁は式 (V-3) における Y と同義である。

【0232】一般式 (V-1) ~ (V-3) で表される化合物のうち、化合物の炭素数の総和が20以下のものが好ましく、12以下がさらに好ましい。一般式 (V- * 10

88

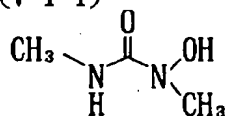
* 1) ~ (V-3) で表される化合物のうち、一般式 (V-1)、(V-2) で表わされるものが好ましく、より好ましくは一般式 (V-1)、(V-4) で表わされるものであり、一般式 (V-1) で表されるものが最も好ましい。

【0233】以下に本発明の一般式 (V-1) ~ (V-3) で表される化合物の具体例を挙げるが、これによって本発明が制限されることはない。

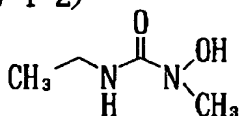
【0234】

【化77】

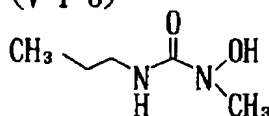
(V-1-1)



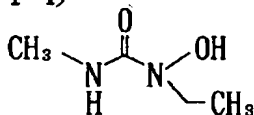
(V-1-2)



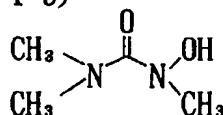
(V-1-3)



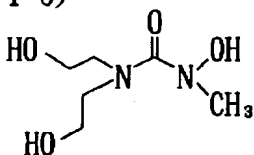
(V-1-4)



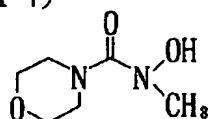
(V-1-5)



(V-1-6)

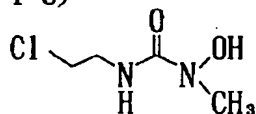


(V-1-7)



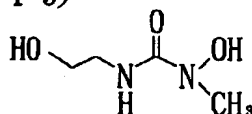
【0235】

(V-1-8)

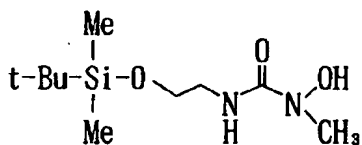


【化78】

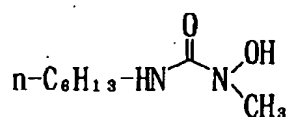
(V-1-9)



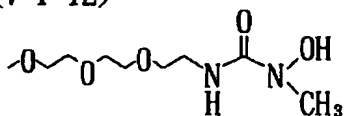
(V-1-10)



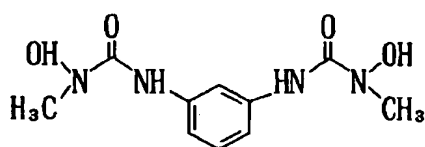
(V-1-11)



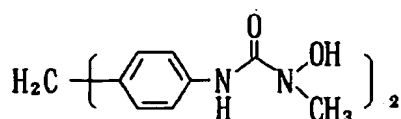
(V-1-12)



(V-1-13)



(V-1-14)

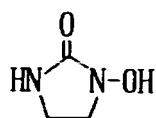


(46)

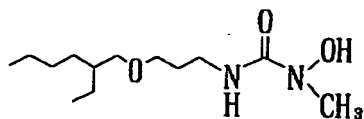
【0236】

89

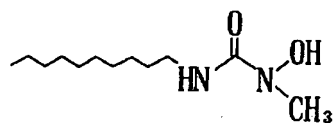
(V-1-15)



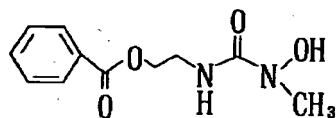
(V-1-17)



(V-1-19)



(V-1-21)

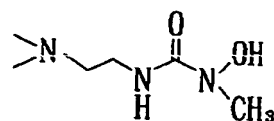


【0237】

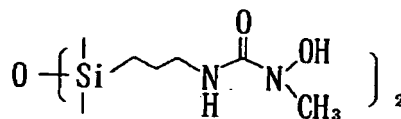
90

* * 【化79】

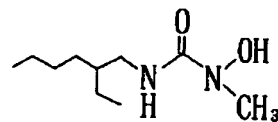
(V-1-16)



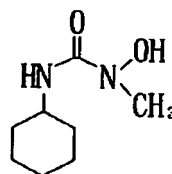
(V-1-18)



(V-1-20)



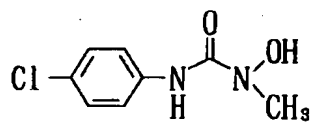
(V-1-22)



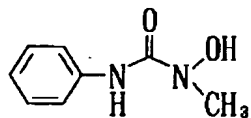
【化80】

(47)

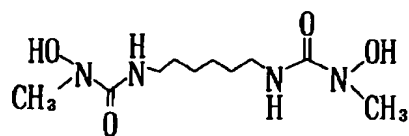
91
(V-1-23)



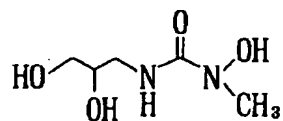
(V-1-25)



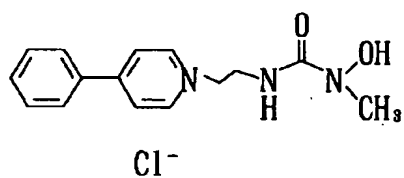
(V-1-27)



(V-1-29)

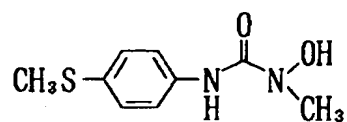


(V-1-31)

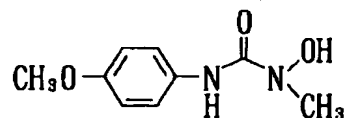


【0238】

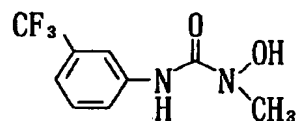
92
(V-1-24)



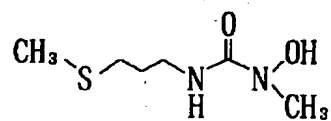
(V-1-26)



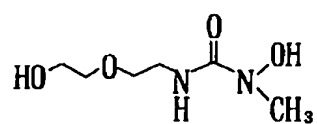
(V-1-28)



(V-1-30)



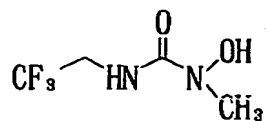
(V-1-32)



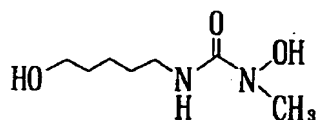
【化81】

(48)

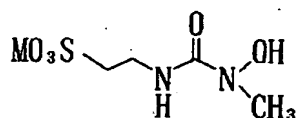
93
(V-1-33)



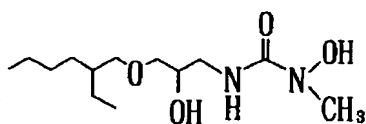
(V-1-35)



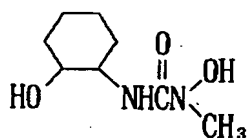
(V-1-37)



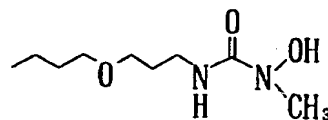
(V-1-39)



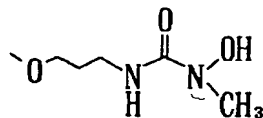
(V-1-41)



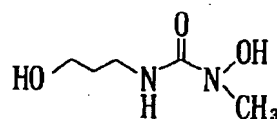
94
(V-1-34)



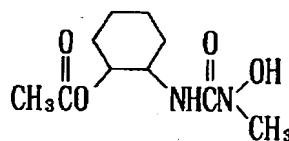
(V-1-36)



(V-1-38)



(V-1-40)

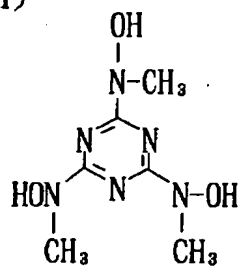


【0239】

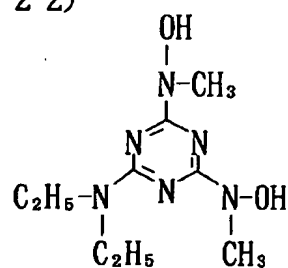
【化82】

(49)

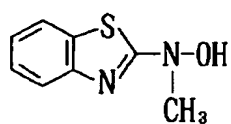
95
(V-2-1)



(V-2-2)



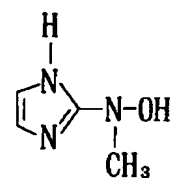
(V-2-3)



(V-2-4)

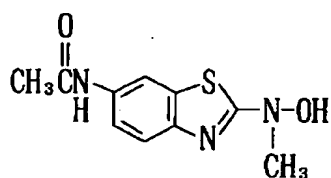


(V-2-5)



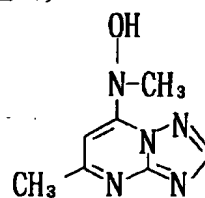
【0240】

(V-2-6)

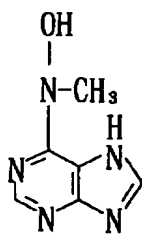


* * 【化83】

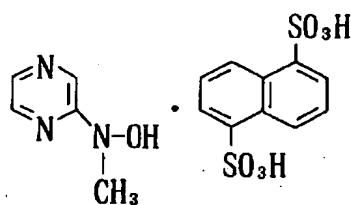
(V-2-7)



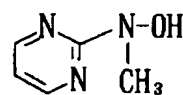
(V-2-8)



(V-2-9)

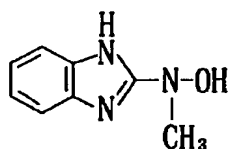


(V-2-10)



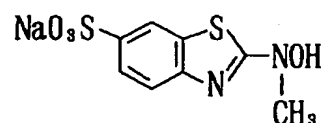
【0241】

(V-2-11)

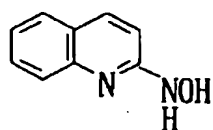


※ ※ 【化84】

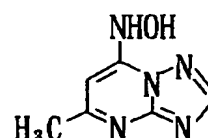
(V-2-12)



(V-3-1)



(V-3-2)



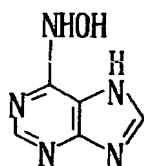
【0242】

50 【化85】

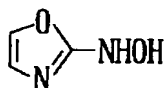
(50)

97

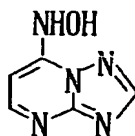
(V-3-3)



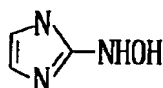
(V-3-6)



(V-3-4)

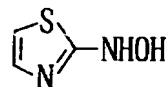


(V-3-7)



98

(V-3-5)



【0243】本発明において用いるこれらの化合物は、
J. Org. Chem., 27, 4054 ('62), J. Amer. Chem. Soc., 7
3, 2981 ('51), 特公昭49-10692号等に記載の方
法またはそれに準じた方法によって容易に合成するこ
とができる。

【0244】本発明において、一般式(V-1)～(V-3)で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がるものについては、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良いし、界面活性剤を共存させることもできる。

【0245】本発明において、一般式(V-1)～(V-3)で表される化合物は好ましくは乳剤調製時に添加される。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げる事ができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。好ましくは化学増感前、化学増感中または化学増感終了後に添加される。また塗布液を塗布する前に添加することもできるし、塗布時に隣接層または他層に添加して該乳剤層に拡散させて添加することもできる。さらには乳化物中に分散溶解させたものを該乳剤と混合して用いることもできる。

【0246】本発明において、一般式(V-1)～(V-3)で表される化合物の添加量は、好ましい添加量は上述した添加法および添加する化合物種に大きく依存するが、感光性ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルが好ましく、 1×10^{-5} モル～ 5×10^{-3} モルがより好ましい。

【0247】本発明において、一般式(III)で表される化合物、一般式(IV-1)および(IV-2)で表される化合物からなる群から選択される化合物、並びに一般式

(V-1)～(V-3)で表される化合物からなる群から選択される化合物は、それぞれ同一層に添加することも別層に添加することもできる。

【0248】次に、一般式(VI)で表される化合物について説明する。一般式(VI)において、R₁₇、R₁₈、およびR₁₉は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₂₀は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基、NR₅₉R₆₀を表し、L₁は-CO-または-SO₂-を表し、nは0または1を表す。R₅₉は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、R₆₀は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

【0249】R₁₇、R₁₈およびR₁₉においてアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、好ましくは炭素数1～30のものであって、特に炭素数1～10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては、たとえばメチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、アリル、プロパギル、ベンジルである。R₁₇、R₁₈およびR₁₉においてアリール基は、好ましくは炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～12の単環または縮環のアリール基であって、例えばフェニル、ナフチルなどである。R₁₇、R₁₈およびR₁₉においてヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のうち少なくとも1つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。これらは単環であっても、更に他の芳香環と縮合環を形成してもよい。複素環としては、好ましくは5～6員環の芳香族複素環であり、たとえば、ピリジル、イミダゾリル、キノリル、ベンズイミダゾリル、ピリミジル、ピラゾリル、イソキノリル、チアゾリル、チエニル、フリル、ベンゾチアゾリルなどである。

【0250】R₂₀において、アルキル基、アルケニル

(51)

99

基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基はR₁₇、R₁₈およびR₁₉と同義である。R₂₀のNR₅₉R₆₀において、R₅₉およびR₆₀のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基はR₁₇、R₁₈およびR₁₉と同義である。一般式(VI)のR₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₅₉およびR₆₀で表される各基は前述の置換基Yで置換されていてもよい。

【0251】一般式(VI)において、R₁₇とR₁₈、R₁₇とR₁₉、R₁₉とR₂₀、またはR₂₀とR₁₈は連結して環を形成してもよい。

【0252】一般式(VI)において、nが0のとき、好ましくはR₁₇、R₁₈およびR₁₉は炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、R₂₀は水素原子、炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、より好ましくはR₁₇、R₁₈およびR₁₉は炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、R₂₀は水素原子である。nが1のとき、好ましくはR₁₇、R₁₈およびR₁₉は水素*

100

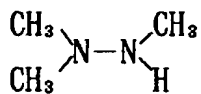
*原子、炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、L₁は-CO-であり、R₂₀は水素原子、炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基、NR₅₉R₆₀であり、R₅₉は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数2から10のアルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、R₆₀は水素原子、炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、アルキニル基、炭素数6から10のアリール基、含窒素ヘテロ環基であり、より好ましくはR₁₇は炭素数6から10のアリール基であり、R₁₈、R₁₉は水素原子であり、L₁は-CO-であり、R₂₀はNR₅₉R₆₀であり、R₅₉は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0253】以下に一般式(VI)で表される具体的な化合物を示すが、本発明はこれらに限られるものでない。

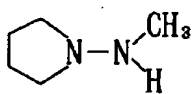
【0254】

【化86】

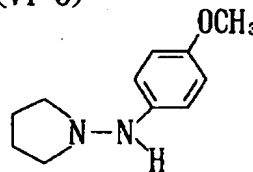
(VI-1)



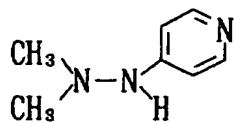
(VI-2)



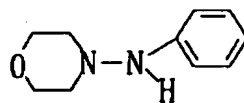
(VI-3)



(VI-4)



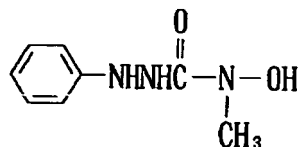
(VI-5)



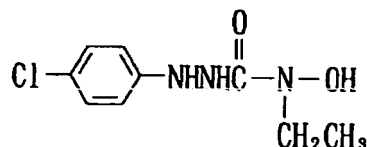
【0255】

【化87】

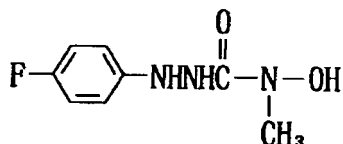
(52)

101
(VI-6)

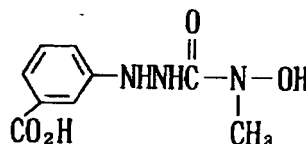
(VI-7)



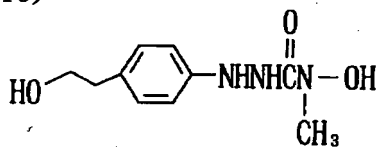
(VI-8)



(VI-9)



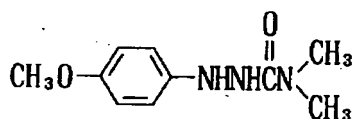
(VI-10)



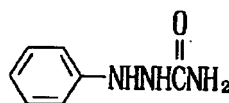
【0256】

* * 【化88】

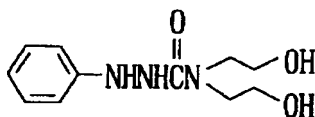
(VI-11)



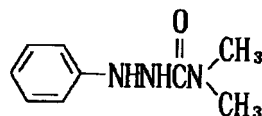
(VI-12)



(VI-13)



(VI-14)



【0257】一般式(VI)で表される化合物は、市販の薬品として、あるいは市販の薬品から既知の方法によって合成される化合物として、容易に入手可能である。一般式(V)の合成方法としては、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(J. Am. Chem. Soc.)、72巻、2762頁(1950年)、オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis)、2巻、395頁、新実験化学講座14-2巻および14-3巻(1977年)丸善などに記載の方法あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【0258】一般式(VI)で表される化合物は好ましくは塗布液を塗布する前または塗布時乳剤層の隣接層または他層に添加して該乳剤層に拡散させて添加される。乳剤調製時に化学増感前、化学増感中または化学増感終了後に添加することもできる。好ましい添加量は上述した添加法および添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり 5×10^{-6} モル

から0.05モル、より好ましくは 1×10^{-5} モルから0.005モルが用いられる。上記の添加量より多い場合、カブリの増加を招くなどの悪影響が現れ好ましくない。一般式(VI)で表される化合物は水可溶性の溶媒に溶解して添加することが好ましい。酸または塩基によってpHを低くしても高くしてもよく、あるいは界面活性剤を共存してもよい。また乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできるし、公知の分散法で微結晶分散体として添加してもよい。一般式(VI)の化合物は2種以上併用して用いてもよい。2種以上併用する場合、同一層に添加してもよく、別々の層に添加してもよい。

【0259】本発明の好ましい一般式(II)～(VI)の序列は(V-1) > (V-2) > (V-3) > (VI) > (II) > (III) > (IV-1) > (IV-2)である。

【0260】本発明の写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤としては高AgCl系、AgBrI系などいずれも用

(53)

103

いることが出来るが、 AgBrI ($\text{I}=1\sim 20$ モル%) の(III) 平板乳剤が好ましい。平板乳剤の粒子サイズ及び粒子厚みは $0.2\sim 5\mu\text{m}$ (円相当径) 及び $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ であることが好ましく、その変動係数は各々20% 以下、特に10~15% であることが好ましい。平均アスペクト比としては3~30 であることが好ましい。本発明に好ましく用いられる沃臭化銀平板乳剤の製法等に関しては、米国特許第4, 439, 520号、同第4, 434, 226号、同第4, 433, 048号、同第4, 414, 310号、同第5, 334, 495号、等を参考にする事ができる。又、粒子厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下の超薄平板乳剤に関しては、米国特許第5, 460, 928号、同第5, 411, 853号、同第5, 418, 125号等を参考にする事が出来る。本発明を高塩化銀平板乳剤に適用する場合、好ましく用いられる乳剤としては、欧州特許第723, 187号、同第619, 517号、同534, 395号、同第584, 644号等を参考にする事が出来る。

【0261】本発明に用いられるカラーカプラーに関しては、特開平11-65007号公報の段落番号0019~0024、化学増感に関しては、同公報段落番号0041~0053、カブリ防止剤に関しては、同公報段落番号0057、増感色素等に関しては同公報段落番号0058~0060、現像処理に関しては同公報段落番号0080~0099、APSシステムへの適用に関しては同公報段落番号0100~0126の記載を参考にすることが出来る。

【0262】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0263】実施例1

(1) 乳剤の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液(水1200ml、ゼラチン7.0g、 KBr 4.5gを含む)を30℃に保って攪拌しながら、1.9M AgNO_3 水溶液と1.9M KBr 水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核

104

を得た。この乳剤の内、400mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml (ゼラチン20g、 KBr 1.2gを含む)を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。そして AgNO_3 水溶液(AgNO_3 1.7gを含む)を1分30秒間かけて添加し、続いて NH_4NO_3 (50wt%)水溶液7.0mlと NH_3 (25wt%)7.0mlを添加し、さらに40分間熟成した。

【0264】次に乳剤を HNO_3 (3N)でpH7にして KBr 1.0gを添加した後、1.9M AgNO_3 水溶液366.5mlと KBr 水溶液を、続いて1.9M AgNO_3 水溶液53.6mlと KBr (KI を33.3mol%含む)水溶液を、そして1.9M AgNO_3 水溶液160.5mlと KBr 水溶液をpAgを7.9に保ちながら添加して乳剤1を得た。

【0265】得られた乳剤1は、中間殻に沃化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が2.8であり、粒子サイズの変動係数は7%であり、粒子サイズの平均は球相当径で $0.98\mu\text{m}$ であった。

【0266】続いて、下記増感色素Exs-1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素と本発明の化合物(III-1)と(V-2-12)を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-3およびMER-2を4:1の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり 3.6×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤1では、Exs-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 4.26×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0267】(2) 塗布試料の作製

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体下記表1に示すような塗布条件で、前記の乳剤の塗布を行い、試料101から115を作製した。

【0268】

【表1】

(54)

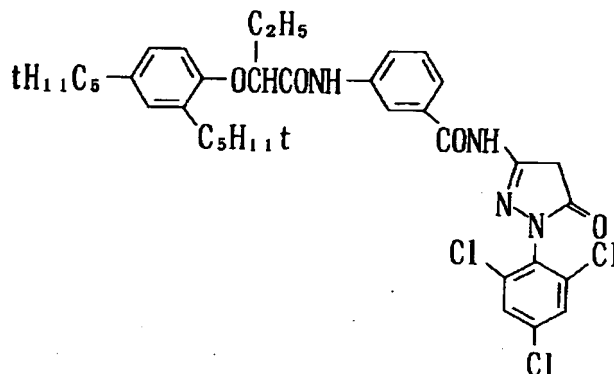
105

106

表1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳 剤…… 乳剤1

(乳剤2. 1×10^{-2} モル/ m^2)・カプラー… (1.5×10^{-3} モル/ m^2)・トリクレシルフォスフェート (1.10 g/ m^2)・ゼラチン (2.30 g/ m^2)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08 g/ m^2)・ゼラチン (1.80 g/ m^2)

【0269】これらの試料にセンシトメトリー用露光 *た。

(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行っ* 【0270】

処理方法

工程	処理時間	処理温度	補充量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38℃	33ml	20リットル
漂白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗(1)	1分05秒	24℃	(2)から(1)	10リットル
への向流配管方式				
水洗(2)	1分00秒	24℃	1200ml	10リットル
安定	1分05秒	38℃	25ml	10リットル
乾燥	4分20秒	55℃		

補充量は35mm巾1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)

	母液 (g)	補充量 (g)
ジエチレントリアミン5酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4

(55)

107	108
炭酸カリウム	30.0 37.0
臭化カリウム	1.4 0.7
沃化カリウム	1.5mg -
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4 2.8
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチル アミノ〕-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5 5.5
水を加えて	1.0リットル 1.0リットル
pH	10.05 10.05
(漂白液)	母液(g) 補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0 120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0 11.0
臭化アンモニウム	140.0 160.0
硝酸アンモニウム	30.0 35.0
アンモニア水(27%)	6.5ml 4.0ml
水を加えて	1.0リットル 1.0リットル
pH	6.0 5.7
(定着液)	母液(g) 補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5 0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0 8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0 5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	170ml 200ml
水を加えて	1.0リットル 1.0リットル
pH	6.7 6.6
(安定液)	母液(g) 補充液(g)
ホルマリン(37%)	2.0ml 3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル(平均重合度10)	0.3 0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05 0.08
水を加えて	1.0リットル 1.0リットル
pH	5.8-8.0 5.8-8.0

【0271】処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定し、フレッシュ感度、カブリを評価した。感度はカブリ濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各試料の感度は試料101の値を100とした相対値で表した。また、保存カブリの評価としては、塗布試料が燃焼で発生するガス(本実施例ではガソリン自動車からの排気ガス)に晒されたことにより発生するカブリの度合いを、以下の方法で評価した。

【0272】燃焼として、昭和シェル石油(株)社製レギュラーガソリンを搭載した、日産自動車(株)社製E-40 S14を、原動機がアイドリング状態(原動機回転数1000rpm)で静止した状態にして、排気管出口か

ら排出されるガスをそのまま採取したうえで25℃、1atm、相対湿度60%の状態に調製し、前記調整後のガスを満たした空間内に未露光である前記の試料101~115を5日間放置した。その後、前記の露光および現像処理を行い、緑色フィルターでカブリ部分の濃度を測定して、前記排出ガスに晒されなかった場合のカブリ部分の濃度に対する上昇幅を求め、その値を相対比較した。

【0273】各試料に使用した乳剤及びメチン化合物種と各試料の感度およびカブリの結果を表2に示す。

【0274】

【表2】

(56)

109

110

表 2

試料 No	添加した 本発明の 化合物	添加量 (mol/ Agmol)	増感 [*] 色素	フッ素 感度	α/β	排気量に よるカプ リの増加	備 考
101	—	—	S-1	100(基準)	0.28	0.46	比 較
102	I-2	1.0×10^{-4}	S-1	196	0.39	0.51	比 較
103	III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-1	99	0.09	0.08	比 較
104	I-2 III-1	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4}	S-1	186	0.20	0.17	本発明
105	I-2 V-2-12	1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-1	195	0.18	0.18	本発明
106	I-2 III-1 V-2-12	0.5×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-1	188	0.16	0.06	本発明
107	I-2 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-1	211	0.16	0.10	本発明
108	I-2 III-1 V-2-12	1.5×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-1	212	0.15	0.11	本発明
109	—	—	S-2	102	0.29	0.50	比 較
110	I-2 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-2	220	0.17	0.10	本発明
111	I-3 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-2	219	0.18	0.09	本発明
112	I-4 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-2	223	0.17	0.13	本発明
113	I-6 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-2	199	0.16	0.10	本発明
114	—	—	S-3	89	0.34	0.55	比 較
115	I-2 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-3	199	0.15	0.12	本発明
116	I-3 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-3	200	0.16	0.10	本発明
117	I-8 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	S-3	198	0.18	0.09	本発明
118	—	—	—	50	0.26	0.33	比 較
119	I-2 III-1 V-2-12	1.0×10^{-4} 1.0×10^{-4} 2.5×10^{-4}	—	76	0.16	0.11	本発明

*) 4×10^{-4} mol/Agmol

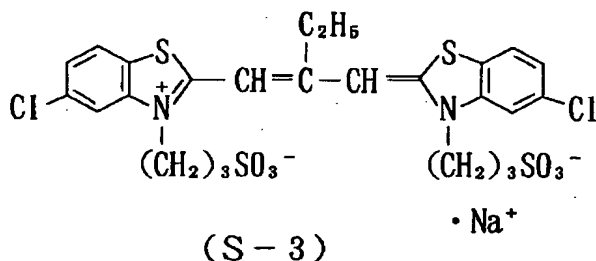
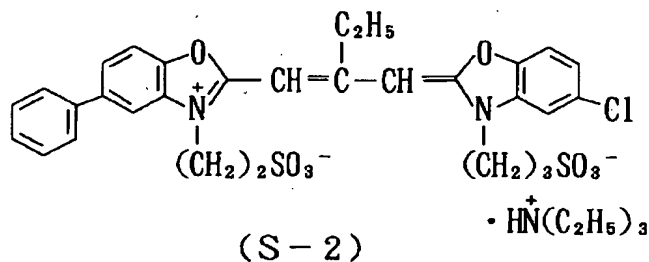
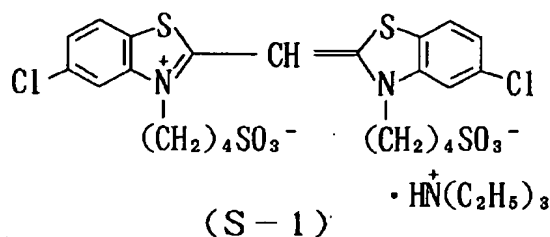
【0275】

【化89】

(57)

111

112



【0276】表2より、本発明の化合物は比較化合物に比べ、自動車排気ガスに対する耐性が高く、高感度化に伴うカブリも低く、かつフレッシュ感度が高いことがわかる。

【0277】実施例2

特開平8-29904の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤2とした。多層カラー感光材料は特開平8-29904の実施例5の試料101に従い、同様に作製した。特開平8-29904の実施例5の試料101における第5層の乳剤Dを乳剤2に置き換え、Exs-1、2および3を増感色素(S-3) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) もしくは増感色素(S-3) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) と(1) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) に置き換え、試料201および試料202とした。こうし

て得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム(株)製)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行った。感度はカブリ濃度+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料201の感度100(基準)に対して、本発明の試料はいずれも高感度であった。

【0278】

【発明の効果】本発明により、高感度、かつ、高温、高湿下および自動車の排気ガス等の燃焼時に発生する有害ガスに晒される等過酷な条件で保存されても、カブリの上昇が少なく、高感度化に伴って発生するカブリも抑えるハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月20日(2000.10.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

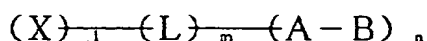
【補正内容】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1つと、下記一般式(II)、(III)、(IV-1)、(IV-2)、(V-1)、(V-2)、(V-3)または(VI)で表される化合物の少なくとも1つを含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

(58)

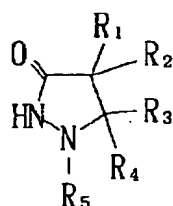
【化1】



式中XはN、S、P、Se、またはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表し、LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表し、Aは電子供与基を表し、Bは脱離基を表す。lおよびmは各々0～3の整数を表し、nは1または2を表す。

一般式 (II)

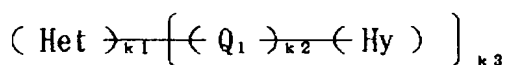
【化2】



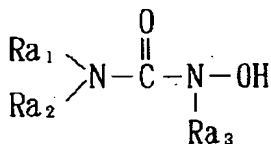
式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立して水素原子、アリール基、鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、またはアルキニル基を表し、R₅は鎖状または環状のアルキル基、鎖状または環状のアルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

一般式 (III)

【化3】



式中、Hetはハロゲン化銀への吸着基である。Q₁は炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連



(V-1)

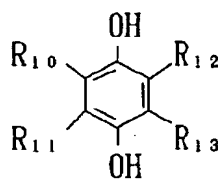
式 (V-1) 中、R_{a1}は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、R_{a2}は水素原子または、R_{a1}で示した基を表す。R_{a3}は水素原子または炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基または炭素数1～10の置換または無置換のアルケニル基を表す。R_{a1}とR_{a2}、R_{a1}とR_{a3}もしくはR_{a2}とR_{a3}が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式

(V-2) 中、Xaはヘテロ環基を表す。R_{b1}はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。XaとR_{b1}が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式 (V-3) 中、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yはさらに-

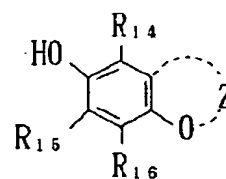
結基を表す。HyはR₆R₇N-NR₈R₉で表されるヒドラジン構造を有する基を表す。R₆、R₇、R₈およびR₉は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₆とR₇、R₈とR₉、R₆とR₈またはR₇とR₉が互いに結合して環を形成していてもよい。但し、R₆、R₇、R₈およびR₉の少なくとも1つは一般式 (III) における-(Q₁)_{k2} (Het)_{k1}が置換するためのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環残基である。k₁およびk₃は各々独立して1、2、3または4を表し、k₂は0または1を表す。

一般式 (IV-1)、(IV-2)

【化4】



(IV-1)

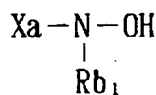


(IV-2)

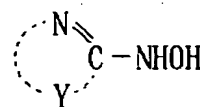
式 (IV-1) 中、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は各々独立して水素原子または置換基を表す。但し、R₁₀とR₁₃あるいはR₁₁とR₁₂がそれぞれアルキル基の場合、全く同じ炭素数の置換基をとらない。式 (IV-2) 中、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は各々独立して水素原子または置換基を表す。Zは4～6員環を形成する非金属原子群を表す。

一般式 (V-1)、(V-2)、(V-3)

【化5】



(V-2)



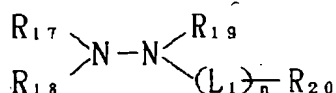
(V-3)

N=C-基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、かつ、-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が-N(R_{c1})-、-C(R_{c2})(R_{c3})-、-C(R_{c4})-、-O-または-S-からなる群から選択される1つの基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合する)を表す。R_{c1}～R_{c4}は各々独立して水素原子または置換基を表す。

一般式 (VI)

【化6】

(59)



式中、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 R_{20} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、またはN R_{21} R_{22} を表し、 L_1 は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、 n は0または1を表す。 R_{21} は水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表し、 R_{22} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。 R_{17} と R_{18} 、 R_{17} と R_{19} 、 R_{19} と R_{20} または R_{20} と R_{18} は連結して環を形成していてもよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】式中XはN、S、P、Se、またはTeの少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表し、LはC、N、S、Oの少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表し、Aは電子供与基を表し、Bは脱離基を表す。lおよびmは各々0～3の整数を表し、nは1または2を表す。

一般式(II)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】式(V-1)中、 R_{a1} は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 R_{a2} は水素原子または、 R_{a1} で示した基を表す。 R_{a3} は水素原子または炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基または炭素数1～10の置換または無置換のアルケニル基を表す。 R_{a1} と R_{a2} 、 R_{a1} と R_{a3} もしくは R_{a2} と R_{a3} が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式(V-2)中、 X_a はヘテロ環基を表す。 R_{b1} はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 X_a と R_{b1} が互いに結合して、5～7員環を形成していてもよい。式(V-3)中、Yは $-N=C-$ とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yはさらに $-N=C-$ 基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、かつ、 $-N=C-$ 基の炭素原子と結合するYの末端が $-N(R_{c1})-$ 、 $-C(R_{c2})(R_{c3})-$ 、 $-C(R_{c4})=$ 、 $-O-$ または $-S-$ からなる群から選択される1つの基(各基の左側で $-N=C-$ の炭素原子と結合する)を表す。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は各々独立して水素原子または置換基を表す。

一般式(VI)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】式中、 G_1 は2価の連結基であり、例えば置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアルキニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換の SO_2 基または置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基を表す。 Z_1 は、S、SeまたはTe原子を表し、 R_{23} は水素原子または Z_1 の解離体となった場合に必要な対イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよびアンモニウムイオンを表す。

一般式(X-2a)、(X-2b)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】一般式(X-2a)、(X-2b)は環形成されており、その形態は、5～7員のヘテロ環または不飽和環である。 Z_a は、O、N、S、SeまたはTe原子を表し、nは0～3の整数を表す。 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基を表す。

一般式(X-3)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】式中、 Z_2 はS、SeまたはTe原子を表し、nは1～3の整数を表す。 R_{25} はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環基を表し、 R_{26} はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

一般式(X-4)

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】式中、 R_{27} および R_{28} は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

一般式(X-5a)、(X-5b)

【手続補正8】

(60)

【補正対象書類名】明細書

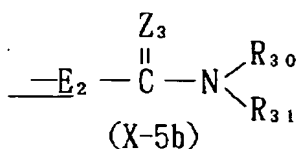
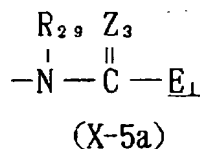
【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【化17】



【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】式中、R₃₃は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アレーン基または2価のヘテロ環基を表す。G₂およびJは各々独立して、COOR₃₄、SO₂R₃₄、COR₃₄、SOR₃₄、CN、CHOまたはNO₂を表す。R₃₄はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】好ましい一般式X-1としては、G₁は炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基、無置換もしくはアルキレン基またはアリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合またはナフト縮合された5～7員環を形成する2価のヘテロ環基が挙げられる。Z₁としてはS、Seが挙げられ、R₂₃としては、水素原子、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】さらに好ましくは、G₁は、炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリーレン基、アリーレン基と結合された、またはベンゾ縮合された5～6員環を形成する2価のヘテロ環基であり、最も好ましくは、アリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合された5～6員環を形成する2価のヘテロ環基である。さらに好ましいZ₁はSであり、R₂₃は、水素原子、ナトリウムイオンである。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】一般式(X-2a)および(X-2b)の好ましい例を示す。式中、好ましくはR₂₄が水素原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、ZaはO、NまたはSであり、nが1～3の整数である。さらに好ましくは、R₂₄が水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、ZaはNまたはSであり、nが2または3である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】一般式(X-3)の好ましい例を示す。式中、好ましくはR₂₅は炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキレン基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、R₂₆は炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z₂はSまたはSeであり、nは1または2である。さらに好ましくは、R₂₅は炭素数1～4のアルキレン基であり、R₂₆は炭素数1～4のアルキル基であり、Z₂はSであり、nは1である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】次に一般式(X-4)について詳細に説明する。式中、R₂₇およびR₂₈で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)が挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、無置換フェニル、4-メチルフェニル)が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの

(61)

(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。上記式中、R₂₇およびR₂₈にはさらに置換基Y等を有していてもよい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】一般式(X-5a)および(X-5b)中、R₂₉、R₃₀およびR₃₁で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または、分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数2~10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)が挙げられる。アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、無置換フェニル、4-メチルフェニル)が挙げられ、ヘテロ環基としては無置換もしくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの、(例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホルル)が挙げられる。R₂₉、R₃₀およびR₃₁はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】式中、好ましくはE₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基またはアルコキシ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₂₉、R₃₀およびR₃₁は炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z₃はSまたはSeである。さらに好ましくは、E₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₂₉、R₃₀およびR₃₁は炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Z₃はSである。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】式中、R₃₃で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシル)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、ビニレン、2-ブテニレン)、炭素数2~10のアルキニレン基(例えば、エチニレン)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン)が挙げられる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】一般式(X-6a)および(X-6b)の好ましい例を示す。式中、好ましくはG₂およびJが炭素数2~6のカルボン酸エステル類およびアシル類であり、R₃₃が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基である。さらに好ましくは、G₂およびJが炭素数2~4のカルボン酸エステル類であり、R₃₃が炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6~8の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】次に一般式(I)中、Lで表される連結基について詳細に説明する。一般式(I)中、Lで表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシル)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、エチニレン、2-ブテニレン)、炭素数2~10のアルキニレン基(例えば、エチニレン)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン)、ヘテロ環連結基(例えば、2,6-ピリジレ

(62)

ン)、カルボニル基、チオカルボニル基、イミド基、 $-SO_2-$ 基、 $-SO_2-O-$ 基、 $-COO-$ 基、 $-CSO-$ 基、 $-CONH-$ 基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-NHCONH-$ 基、 $-NHCSNH-$ 基、 $-SO_2-S-$ 基、等が挙げられる。また、これらの連結基が、互いに連結して新たに連結基を形成してもよい。Lはさらに前述の置換基Y等を有していてもよい。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】好ましい連結基Lとしては、炭素数1~10の無置換のアルキレン基と $-NH-$ 基、 $-CONH-$ 基、 $-S-$ 基、 $-NHCONH-$ 基または $-SO_2-$ 基と連結した炭素数1~10のアルキレン基が挙げられ、さらに好ましくは炭素数1~6の無置換のアルキレン基と $-NH-$ 基、 $-CONH-$ 基または $-S-$ 基と連結した炭素数1~6のアルキレン基が挙げられる。一般式(1)中、好ましいmは0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】一般式(A-3)の環状形態としては、不飽和の5~7員環、ヘテロ環(例えば、フラン、ピペリジン、モルホリン)が挙げられる。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正内容】

【0095】一般式(B-2)および(B-3)中、WはSi、SnまたはGeを表し、R_{3g}は各々独立してアルキル基を表し、Ar₂は各々独立してアリール基を表す。一般式(B-2)および(B-3)は吸着基Xと結合させることができる。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正内容】

【0096】一般式(B-2)および(B-3)について詳細に説明する。式中、R_{3g}で表されるアルキル基としては、炭素数1~6の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、n-ブトキシエチル、メトキシメチル)が挙げられ、Ar₂で表されるアリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル、2-メチルフェニル)が挙げられる。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正内容】

【0097】一般式(B-2)および(B-3)中のR₃₉およびAr₂は前述の置換基Y等をさらに有していてもよい。一般式(B-1)、(B-2)および(B-3)中、好ましくは、R_{3g}が炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Ar₂が炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはSiまたはSnである。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正内容】

【0120】次に一般式(II)~(VI)について詳細に説明する。一般式(II)中、R₁およびR₂で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル)、炭素数3~6の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、炭素数2~10のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、炭素数2~10のアルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、炭素数7~12のアラルキル基(例えば、ベンジル)等が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のフェニル基(例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル)等が挙げられる。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

【0121】一般式(II)中、R₃およびR₄で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐

(63)

のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、2-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、メトキシエチル、エトキシエトキシエチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数2～10のアルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数7～12のアラルキル基（例えば、ベンジル）等が挙げられ、アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のフェニル基（例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル）、および炭素数10～16の置換もしくは無置換のナフチル（例えば無置換ナフチル）が挙げられる。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正内容】

【0123】一般式(II)中、 R_5 で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1～8の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、2-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数2～10のアルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数7～12のアラルキル基（例えば、ベンジル）等が挙げられ、アリール基としては、炭素数6～16の置換もしくは無置換のフェニル基（例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル、4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル、4-スルフォフェニル、4-クロロフェニル、4-トリフロロメチルフェニル、3-トリフロロメチルフェニル、4-カルボキシフェニル、2,5-ジメチルフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、4-(3-カルボキシプロピオニルアミノ)フェニル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、2,5-ジメトキシフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル）、および炭素数10～16のナフチル（例えば無置換ナフチル基、4-メチルナフチル）が挙げられ、ヘテロ環基としては、例えばピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリルが挙げられる。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正内容】

【0126】さらに、一般式(II)中、 R_1 および R_2 が、炭素数1～3の置換もしくは無置換の直鎖アルキル基であり、 R_3 および R_4 が水素原子であり、 R_5 は炭素数6～10の置換もしくは無置換のフェニル基であり、且つ、一般式(II)で表される化合物の分子量が300以下である事がより好ましい。さらに、一般式(I)中、 R_1 ないし R_5 の炭素数の総和が11以下である事が最も好ましい。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正内容】

【0137】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。また、 R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 と R_9 が互いに結合して環を形成してもよいが、芳香族ヘテロ環を形成することはない。ただし、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 の少なくとも1つは一般式(III)における $-(Q)_k2-(H\text{e}t)_k1$ が置換するためのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または二価のヘテロ環残基である。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正内容】

【0139】また、 R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 、 R_9 によって形成された環は、例えば、前述の置換基Yにより置換されていてもよい。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正内容】

【0140】 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 としてさらに好ましくは、無置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、および R_6 と R_7 、 R_8 と R_9 、 R_6 と R_8 、および R_7 と R_9 が互いに結合して、環を構成する原子に炭素原子以外（例えば、酸素原子、硫黄原子）を含まないアルキレン基（アルキレン基は置換（例えば前述の置換基Y）されていてもよい）を形成する場合である。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

(64)

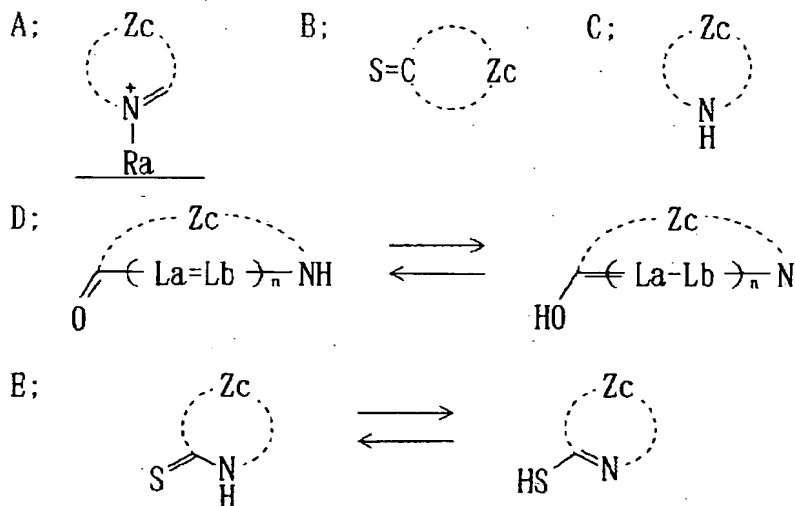
【補正内容】

【0150】以下に一般式(Hy-2)について詳細に説明する。R₄₁およびR₄₂はR₆、R₇、R₈およびR₉と同義であり、好ましい範囲も同様である。特に好ましくは、アルキル基およびR₄₁とR₄₂が互いに結合してトリメチレン基を形成する場合である。Z₅は炭素原子数2のアルキレン基を表わす。Z₆は炭素原子数1または2のアルキレン基を表わす。また、これらのアルキレン基は無置換でも置換されていても良い。置換基としては、例えば前述の置換基Yが挙げられる。Z₅としてさらに好ましくは、無置換エチレン基である。Z₆としてさらに好ましくは、無置換メチレン基およびエチレン基である。L₃およびL₄は置換および無置換のメチン基を表わす。置換基としては、例えば前述の置換基Yが挙げられ、好ましくは無置換アルキル基(例えばメチル基、t-ブチル基)である。さらに好ましくは無置換メチン基である。一般式(Hy-2)で表わされるヒドラジン基には少なくとも1つの-(Q₁)k₂-(Het)k₁が置換している。その置換位置はR₄₁、R₄₂、Z₅、Z₆、L₃およびL₄のいずれでもよい。好ましくはR₄₁およびR₄₂である。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151



Zcは5、6又は7員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わす。

Raは脂肪族基を表わす。

La、Lbはそれぞれメチン基を表わす。

nは、0、1又は2を表わす。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0167

【補正方法】変更

【補正内容】

【0151】一般式(Hy-3)について詳細に説明する。Z₇およびZ₈は各々独立に炭素原子数3のアルキレン基を表わす。ただしヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子にオキシ基が置換していることは無い。また、これらのアルキレン基は無置換でも置換されていても良い。置換基としては例えば前述の置換基Yが挙げられるが、ヒドラジンの窒素原子に直接結合している炭素原子は、無置換メチレン基である場合が好ましい。Z₇およびZ₈として特に好ましくは、無置換トリメチレン、置換トリメチレン基(例えば2,2-ジメチルトリメチレン)である。一般式(Hy-3)で表わされるヒドラジン基には少なくとも1つの-(Q₁)k₂-(Het)k₁が置換している。その置換位置はZ₇およびZ₈いずれでもよい。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正内容】

【0153】

【化51】

【補正方法】変更

【補正内容】

【0167】ここで、L₅、L₆およびL₇はアルキレン

(65)

基（好ましくは、炭素数1～5のもの、例えばメチレン、プロピレン、2-ヒドロキシプロピレン）で示す連結基を表わす。R₅₄とR₅₅はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基（好ましくは置換または無置換の炭素数1～10のもの、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、アリル、プロパルギル）、アラルキル基（好ましくは、置換または無置換の炭素数7～12のもの、例えばベンジル、フェネチル、ビニルベンジル）、アリール基（好ましくは置換または無置換の炭素数6～12個のもの、例えばフェニル、4-メチルフェニル）、またはヘテロ環基（例えば2-ピリジル）を表わす。R₄₉のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基は無置換でも置換されていてもよい。好ましくはR₆、R₇、R₈、R₉およびYとして挙げた置換基などを挙げることができる。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正内容】

【0175】M₁、m₁は、一般式(He t-e)で表わされる化合物のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンであり、一方陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。好ましくは、アンモニウムイオン、沃素イオン、臭素イオン、p-トルエンスルホン酸イオンである。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0177

【補正方法】変更

【補正内容】

【0177】一般式(III)において、Q₁は炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表わす。好ましくは、炭素数1～8のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、炭素数6～12のアリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン）、炭素数2～8のアルケニレン基（例えば、エチニレン、プロペニレン）、アミド連結基、エステル連結基、スルホアミド連結基、スルホン酸エステル連結基、ウレイド連結基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル連結基、エーテル連結基、カルボニル基、-N(R₀)-（R₀は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリーレン基を表わす。）、2価のヘテロ環残基（例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル、ピリミジン-2,4-ジイル、キノキサリン-2,3-ジイル）を1つまたはそれ以上組合せて構成される炭素数4～20の2価の連結基を表わす。さらに好ましくはウレイド連結基、エステル連結基、アミド連結基である。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0183

【補正方法】変更

【補正内容】

【0183】式中、Qaは一般式(III)のQ₁と同義である。Z_dは一般式(Hy-1)のZ₄と同義である。R₅₅は1価の置換基を表わす。R₅₂はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。R₅₃およびR₅₄は各々独立に水素原子または1価の置換基を表わす。n₁は0～4の整数を表わす。n₂は0または1を表わす。n₃は1～6の整数を表わす。X₁は一般式(He t-c)のX₁と同義である。Y₁、L₃、p₂は一般式(He t-d)のY₁、L₃、p₂とそれぞれ同義である。R₅₁は一般式(He t-e)のR₅₁と同義である。n₁およびn₃が2以上のとき、R₅₅およびC(R₅₃)(R₅₄)がくり返されるが同一である必要はない。

【手続補正39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正内容】

【0184】更に、詳述すると、Qaは一般式(III)のQ₁と同様のものが好ましく、さらに好ましくは、ウレイド連結基、エステル連結基またはアミド基である。Z_dは一般式(Hy-1)のZ₄と同様のものが好ましく、さらに好ましくは無置換テトラメチレン基、ペンタメチレン基である。R₅₅はR₄₃と同様のものが好ましい。R₅₂はR₆、R₇、R₈およびR₉と同様のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1～4の無置換アルキル基（例え

(66)

ばメチル、エチル)である。R₅₃およびR₅₄はR₄₃と同様のものが好ましく、特に好ましくは水素原子である。n₁として好ましくは0または1である。n₂として好ましくは1である。n₃として好ましくは2~4である。

【手続補正40】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0190

【補正方法】変更

【補正内容】

【0190】本発明に用いられる一般式(III)のHetは、米国特許第3,266,897号、ベルギー特許第671,402号、特開昭60-138548号、特開昭59-68732号、特開昭59-123838号、特公昭58-9939号、特開昭59-137951号、特開昭57-202531号、特開昭57-164734号、特開昭57-14836号、特開昭57-116340号、米国特許第4,418,140号、特開昭58-95728号、特開昭55-79436号、OLS2,205,029号、OLS1,962,605号、特開昭55-59463号、特公昭48-18257号、特公昭53-28084号、特開昭53-48723号、特公昭59-52414号、特開昭58-217928号、特公昭49-8334号、米国特許第3,598,602号、米国特許第887,009号、英国特許第965,047号、ベルギー特許第737809号、米国特許第3,622,340号、特開昭60-87322号、特開昭57-211142号、特開昭58-158631号、特開昭59-15240号、米国特許3,671,255号、特公昭48-34166号、特公昭48-322112号、特開昭58-221839号、特公昭48-32367号、特開昭60-130731号、特開昭60-122936号、特開昭60-117240号、米国特許3,228,770号、特公昭43-13496号、特公昭43-10256号、特公昭47-8725号、特公昭47-30206号、特公昭47-4417号、特公昭51-25340号、英国特許1,165,075号、米国特許3,512,982号、米国特許1,472,845号、特公昭39-22067号、特公昭39-22068号、米国特許3,148,067号、米国特許3,759,901号、米国特許3,909,268号、特公昭50-40665号、特公昭39-2829号、米国特許3,148,066号、特公昭45-22190号、米国特許1,399,449号、英国特許1,287,284号、米国特許3,900,321号、米国特許3,655,391号、米国特許3,910,792号、英国特許1,064,805号、米国特許3,544,336号、米国特許4,003,746号、英国特許1,344,525号、英国特許972,211号、特公昭43-4136号、米国特許3,140,178号、仏国特

許2,015,456号、米国特許3,114,637号、ベルギー特許681,359号、米国特許3,220,839号、英国特許1,290,868号、米国特許3,137,578号、米国特許3,420,670号、米国特許2,759,908号、米国特許3,622,340号、OLS2,501,261号、DAS1,772,424号、米国特許3,157,509号、仏国特許1,351,234号、米国特許3,630,745号、仏国特許2,005,204号、独国特許1,447,796号、米国特許3,915,710号、特公昭49-8334号、英国特許1,021,199号、英国特許919,061号、特公昭46-17513号、米国特許3,202,512号、OLS2,553,127号、特開昭50-104927号、仏国特許1,467,510号、米国特許3,449,126号、米国特許3,503,936号、米国特許3,576,638号、仏国特許2,093,209号、英国特許1,246,311号、米国特許3,844,788号、米国特許3,535,115号、英国特許1,161,264号、米国特許3,841,878号、米国特許3,615,616号、特開昭48-39039号、英国特許1,249,077号、特公昭48-34166号、米国特許3,671,255号、英国特許1459160号、特開昭50-6323号、英国特許1,402,819号、OLS2,031,314号、リサーチディスクロージャー13651号、米国特許3,910,791号、米国特許3,954,478号、米国特許3,813,249号、英国特許1,387,654号、特開昭57-135945号、特開昭57-96331号、特開昭57-22234号、特開昭59-26731号、OLS2,217,153号、英国特許1,394,371号、英国特許1,308,777号、英国特許1,389,089号、英国特許1,347,544号、独国特許1,107,508号、米国特許3,386,831号、英国特許1,129,623号、特開昭49-14120号、特公昭46-34675号、特開昭50-43923号、米国特許3,642,481号、英国特許1,269,268号、米国特許3,128,185号、米国特許3,295,981号、米国特許3,396,023号、米国特許2,895,827号、特公昭48-38418号、特開昭48-47335号、特開昭50-87028号、米国特許3,236,652号、米国特許3,443,951号、英国特許1,065,669号、米国特許3,312,552号、米国特許3,310,405号、米国特許3,300,312号、英国特許952,162号、英国特許948,442号、特開昭49-120628号、特公昭48-35372号、特公昭47-5315号、特公昭39-18706号、特公昭43-4941号、特開昭59-34530号などに記載されており、

(67)

これらを参考にして合成することができる。

【手続補正41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0200

【補正方法】変更

【補正内容】

【0200】式中、 R_{31} および R_{34} は、一般式(IV-1)のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【手続補正42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0202

【補正方法】変更

【補正内容】

【0202】式中、 R_{31} は、一般式(IV-1)のそれらと同義であり、好ましい範囲も同じである。

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0204

【補正方法】変更

【補正内容】

【0204】式中、 R_{56} は、置換基を有してもよいアルキル基である。このアルキル基の有してもよい置換基としては、 R_{10} で表わされる置換基として挙げたものが適用できる。

【手続補正44】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0208

【補正方法】変更

【補正内容】

【0208】 Z は、4～6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。非金属原子としては好ましくは炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子であり、より好ましくは炭素原子、酸素原子であり、特に好ましくは炭素原子である。また、好ましい環員数は5または6であり、より好ましくは6員環である。この環上には置換基を有してもよく、置換基としては例えば R_{14} で表される置換基として挙げたものが適用できる。置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

【手続補正45】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0225

【補正方法】変更

【補正内容】

【0225】一般式(III)と一般式(IV-1)または(IV-2)の化合物の組み合わせでは、一般式(III-F)と一般式(IV-1-b)もしくは(IV-2-b)で表される化合物の組み合わせが好ましい。

【手続補正46】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0226

【補正方法】変更

【補正内容】

【0226】一般式(V-1)～(V-3)で表される化合物をさらに詳細に説明する。本発明におけるアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式(V-1)において、 R_{a1} はアルキル基(好ましくは炭素数1～13のアルキル基で例えばメチル、エチル、i-プロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～14のアルケニル基で例えば、アリル、2-ブテニル、イソプロベニル、オレイル、ビニル)、アリール基(好ましくは炭素数6～14のアリール基で例えばフェニル、ナフチル)を表す。 R_{a2} は水素原子または R_{a1} で示した基を表す。 R_{a3} は、水素原子または炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基(例えばメチル、i-ブチル、シクロヘキシル)またはアルケニル基(例えばビニル、i-プロベニル)を表す。 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} に含まれる炭素数の総和は20以下であり、12以下がより好ましい。 R_{a1} から R_{a3} の置換基としては例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、シリルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。 R_{a1} と R_{a3} もしくは R_{a2} と R_{a3} が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い。

【手続補正47】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0227

【補正方法】変更

【補正内容】

【0227】一般式(V-2)において、 X_a はヘテロ環基(環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子またはリン原子の少なくとも一つ有する5～7員環状のヘテロ環を形成する基であり、ヘテロ環の結合位置(1価基の位置)は炭素原子であり、例えば、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1,2,4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、1,3,5-トリアジン-2

(68)

ーイル、1, 2, 4-トリアジン-3-イルモルホリニル、フォスフィノリン-2-イルを表す。R_{b1}は一般式(V-1)のR_{a1}と同じ意味でのアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0257

【補正方法】変更

【補正内容】

【0257】一般式(VI)で表される化合物は、市販の薬品として、あるいは市販の薬品から既知の方法によって合成される化合物として、容易に入手可能である。一般式(VI)の合成方法としては、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(J. Am. Chem. Soc.), 72巻、2762頁(1950年)、オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis), 2巻、395頁、新実験化学講座14-2巻および14-3巻(1977年)丸善などに記載の方法あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【手続補正49】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0277

【補正方法】変更

【補正内容】

【0277】実施例2

特開平8-29904の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤2とした。多層カラー感光材料は特開平8-29904の実施例5の試料101に従い、同様に作製した。特開平8-29904の実施例5の試料101における第5層の乳剤Dを乳剤2に置き換え、Exs-1、2および3を増感色素(S-3) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) もしくは増感色素(S-3) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) と(I-1) ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/Agmol}$) に置き換え、試料201および試料202とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム(株)製)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行った。感度はカブリ濃度+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料201の感度100(基準)に対して、本発明の試料はいずれも高感度であった。

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月24日(2000.10.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】式中、G₁で表されるヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、さらにヘテロ環基が置換されたもの、ベンゾ縮合またはナフト縮合されたもの(例えば、1,5-テトラゾールジイル、3,5-トリアゾールジイル、1,2-イミダゾールジイル、2,5-オキサジアゾールジイル、2,4-チアゾールジイル、2,6-ベンゾイミダゾールジイル、2,6-ベンゾチアゾールジイル、2,6-ベンゾオキサゾールジイル、2,4-ピリミジンジイル、1,5-(3-フェニルテトラゾール)ジイル、3,5-ピリジンジイル、3,4-フランジイル、2,5-ピペリジンジイル、2,5-モルホリンジイル)が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】次に一般式(X-3)について詳細に説明する。式中、R₂₅で表される連結基としては、それぞれ炭素数1~20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサベンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基(例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン)、炭素数2~20の置換もしくは無置換のアルケニレン基(例えば、ビニレン、2-ブテニレン)、炭素数2~10のアルキニレン基(例えば、エチニレン)、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン)が挙げられ、2価のヘテロ環基としては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、およびさらにヘテロ環基が置換されたもの(例えば、2,5-ピリジンジイル、2,5-(3-フェニルピリジン)ジイル、2,5-ピペリジンジイル、2,4-モルホリンジイル)が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】式中、R₃₃で表される2価のヘテロ環基と

(69)

しては、無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、またはさらに2価のヘテロ環基が置換されたもの、(例えば、2, 5-ピリジンジイル、2, 5-(3-フェニルピリジン)-ジイル、2, 5-フランジイル、2, 5-ピペリジンジイル、2, 4-モルホリンジイル) が挙げられる。式中、R₃₃はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】一般式(A-1)および(A-2)中、R₃₅およびR₃₆はそれぞれ水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキレン基またはアリーレン基を表し、R₃₇はアルキル基、COOH、ハロゲン、N(R₃₈)₂、(OH)₂~3、(OR₃₈)₂~3 (S R₃₈)₂~3、OR₃₈、SR₃₈、CHO、COR₃₈、COOR₃₈、CONHR₃₈、CON(R₃₈)₂、SO₃R₃₈、SO₂NHR₃₈、SO₂NR₃₈、SO₂R₃₈、SOR₃₈またはCSR₃₈を表し、Ar₁はアリーレン基または2価のヘテロ環基を表す。R₃₅とR₃₆およびR₃₅とAr₁は結合して環を形成していてもよい。Q₂はO、S、SeまたはTeを表し、mは0もしくは1を表し、nは1~3の整数を表す。L₂はN-R、N-Ar、O、SまたはSeを表す。環状形態は、5~7員のヘテロ環基もしくは不飽和環を表す。R₃₈は水素原子、アルキル基およびアリール基を表す。一般式(A-3)の環状形態は、置換もしくは無置換の5~7員環の不飽和環またはヘテロ環基を表す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】一般式(A-1)および(A-2)で表されるAr₁としては、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリーレン基(例えば、フェニレン、2-メチルフェニレン、ナフチレン)、置換もしくは無置換の2価のヘテロ環基(例えば、2, 5-ピリジンジイル、2, 5-(3-フェニルピリジン)-ジイル、2, 5-ピペリジンジイル、2, 4-モルホリンジイル) が挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正内容】

【0085】一般式(A-1)、(A-2)および(A-3)の好ましい例を示す。一般式(A-1)および

(A-2)中、好ましくはR₃₅、R₃₆が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、アルキレン基、または炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、R₃₇が炭素数1~6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~4のアルキル基でモノ置換またはジ置換されたアミノ基、カルボン酸、ハロゲンまたは炭素数2~4のカルボキシ基であり、Ar₁が炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、Q₂がO、SまたはSeであり、mが0もしくは1であり、nが1~3であり、L₂が、無置換または炭素数1~3のアルキル置換されたイミノ基である。一般式(A-3)中、好ましい環状形態は5~7員環のヘテロ環である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】一般式(A-1)および(A-2)中、さらに好ましくは、R₃₅、R₃₆が炭素数1~4の置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、R₃₇が炭素数1~4の無置換のアルキル基、炭素数1~4のモノアミノ置換もしくはジアミノ置換されたアルキル基であり、Ar₁が炭素数6~10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Q₂がOまたはSであり、mが0であり、nが1であり、L₂が無置換または炭素数1~3のアルキル置換されたイミノ基である。一般式(A-3)中、さらに好ましい環状形態は5~6員環のヘテロ環である。A基がX基と結合する部分はAr₁またはR₃₅またはR₃₆である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0266

【補正方法】変更

【補正内容】

【0266】続いて、下記増感色素、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素と本発明の化合物(III-1)と(V-2-12)を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を4:1の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり3.6×10⁻⁴モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤1では、下記増感色素の添加量がハロゲン化銀1モル当たり4.00×10⁻⁴モルの時に最適に化学増感された。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0267

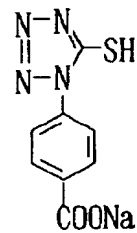
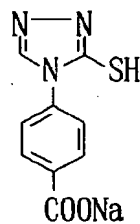
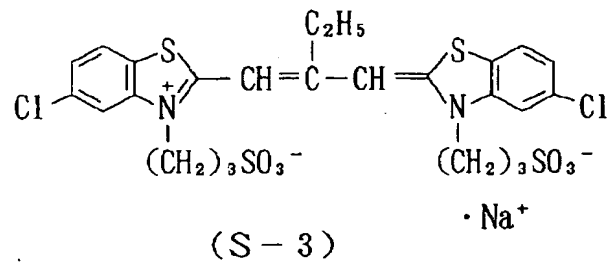
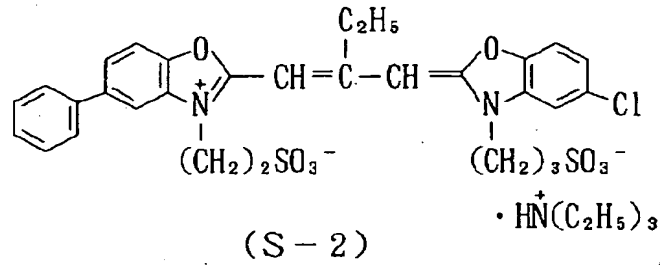
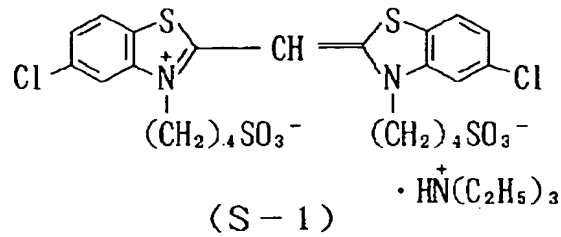
【補正方法】変更

【補正内容】

【0267】

(70)

【化89】



(2) 塗布試料の作製

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に表1に示すような塗布条件で、前記の乳剤の塗布を行い、試料101から119を作製した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0268

【補正方法】変更

【補正内容】

【0268】

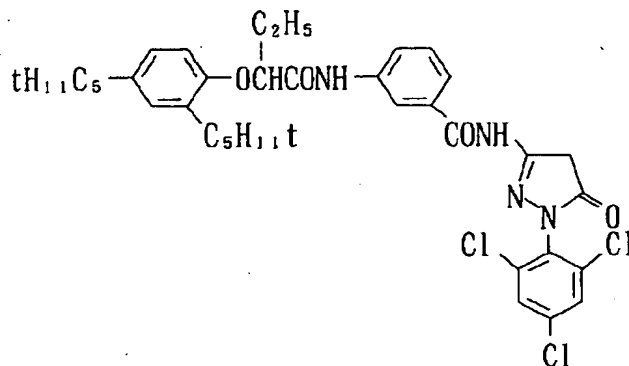
【表1】

(71)

表1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳 剤…… 乳剤1

(乳剤 1×10^{-2} モル/ m^2)・カプラー… (1.5×10^{-3} モル/ m^2)・トリクレジルフォスフェート (1.10 g/ m^2)・ゼラチン (2.30 g/ m^2)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08 g/ m^2)・ゼラチン (1.80 g/ m^2)

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0275

【補正方法】削除

フロントページの続き

(72) 発明者 山田 耕三郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72) 発明者 稲葉 正

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H023 BA04 CA03 CA04 CA06 CC02

CC04 CC05 CC06 CC07 CC08

CC09 CD00 CD11

